

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平2-48659

⑬ Int. Cl. 5

G 03 C 8/40  
1/498

識別記号

503  
502

庁内整理番号

6956-2H  
6906-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)2月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全43頁)

⑮ 発明の名称 热現像カラー感光材料

⑯ 特 願 昭63-200604

⑰ 出 願 昭63(1988)8月11日

⑱ 発明者 田口 敏樹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 出願人 富士写真フィルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

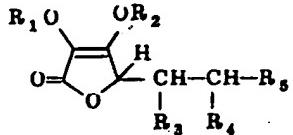
## 明細書

1. 発明の名称 热現像カラー感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、還元されると拡散性の色素を放出する非拡散性色素供与性化合物、電子供与体、電子伝達剤を有する熱現像カラー感光材料において、更に下記の一般式〔I〕で表される化合物を有することを特徴とする熱現像カラー感光材料。

一般式〔I〕



式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、それぞれ置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表し、R<sub>3</sub>～R<sub>5</sub>は水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホ基、シアノ基、それぞれ置換又は無置換の、ア

ルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、炭酸エステル基、アミノ基を表す。

さらにR<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>が水素原子のとき、その一方あるいは両方の水酸基が解離した形で1～3価の金属イオンと塩を形成してもよい。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、熱現像カラー感光材料に関するものであり、特に画像濃度が高く、ステインの低いポジのカラー画像を得ることができる熱現像カラー感光材料に関するものである。

## &lt;背景技術&gt;

熱現像感光材料は公知であり、熱現像感光材料とそのプロセスについては、例えば「写真工学の基礎」非銀塗写真編(1983年コロナ社発行)の242頁～255頁、米国特許4500626号等に記載されている。

熱現像でポジのカラー画像を得る方法について多くの方法が提案されている。

例えば、米国特許4,552,290号には、いわゆるDRR化合物を色素放出能力のない酸化型にした化合物を還元剤と共に存させ、熱現像によりハロゲン化銀の露光量に応じて還元剤を酸化させ、酸化されずに残つた還元剤により還元して拡散性の色素を放出させる方法が提案されている。また欧州特許公開2,207,46号、公開技報87-6199(公開技報第12巻22号)には、同様の機構で拡散性色素を放出する新規な化合物を用いた熱現像ポジ画像形成方法が記載されている。

しかしながら、ポジのカラー画像を与える上記熱現像カラー感光材料は画像のステイン、鮮鋭度、調子再現性において、市販のカラープリント材料のレベルに達するものではなかつた。

#### <発明が解決しようとする課題>

本発明の目的は、被還元性の色素供与性化合物を用いた熱現像カラー感光材料のS/N、鮮鋭度、調子再現性を改良することにある。

#### <課題を解決するための手段>

本発明の目的は、支持体上に少なくとも感光性

ステル基、アミノ基を表す。

さらにR<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>が水素原子のとき、その一方あるいは両方の水酸基が解離した形で1～3価の金属イオンと塩を形成してもよい。

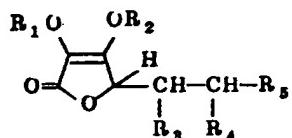
上記一般式(I)で表される化合物の例としては、ビタミンCとして知られているL-アスコルビン酸誘導体、D-イソアスコルビン酸誘導体があげられる。

感光材料の分野においては、アスコルビン酸誘導体はKendall-Peltz則を満足する構造を有する現像主葉として公知の物質である。本発明に用いる一般式(I)の化合物について、さらに詳細にその内容を述べる。

一般式(I)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、それら置換又は無置換の、アルキル基(炭素数20以下)の例えはメチル、エチル、ヒドロキシエチル、ブチル、シクロヘキシル、アリール基(炭素数20以下)の例えはフェニル、スルホフェニル、アシル基(炭素数20以下)の例えはアセチル、ベンゾイル、アルコキカルボニル基

ハロゲン化銀、ペインダー、還元されると拡散性の色素を放出する非拡散性色素供与性化合物(以下被還元性色素供与性化合物といふ)、電子供与体、電子伝達剤を有する熱現像カラー感光材料において、更に以下の一般式(I)で表される化合物を有することを特徴とする熱現像カラー感光材料によつて達成された。

#### 一般式(I)



式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、それら置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキカルボニル基を表し、R<sub>3</sub>～R<sub>5</sub>は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホ基、シアノ基、それら置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、炭酸エ

(炭素数20以下)の例えはメトキシカルボニル、フェノキシカルボニル)を表わす。

一般式(I)で表される化合物は、現像処理時に水溶性であることが好ましい。そのため、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、処理時に解離可能な金属塩、又は処理時に容易に加水分解可能な基であることが好ましい。

R<sub>3</sub>～R<sub>5</sub>は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子(例えはフッ素、塩素、臭素)、ニトロ基、スルホ基、シアノ基、それら置換または無置換の、アルキル基(炭素数20以下)が好ましい。例えは、メチル、エチル、プロピル、ペンタデシル、シクロヘキシル、ヒドロキシエチル)、アリール基(炭素数20以下)が好ましい。例えは、フェニル、トリル)、アルコキシ基(炭素数20以下)が好ましい。例えは、メトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(炭素数20以下)が好ましい。例えは、フェノキシ)、アシル基(炭素数20以下)が好ましい。例えは、アセチル、ベンゾイル)、アシルオキシ基(炭素数20以下)が

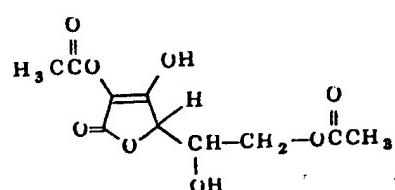
好みしい。例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ヘプタノイルオキシ、パルミトイロオキシ、ベンゾイルオキシ)、炭酸エステル基(炭素数20以下が好みしい。例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、フエノキシカルボニル)、アミノ基(炭素数20以下が好みしい。例えば、 $-NH_2$ 、ジメチルアミノ、N,N-ジヒドロキシエチルアミノ)を表す。この中でも、前記水溶性の点から、炭素数は特に4以下が好みしい。

$R_3 \sim R_5$  のうち2つ以上が互いに結合して環を形成してもよい。

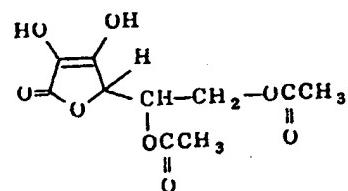
一般式(I)の化合物の添加量としては、電子伝導剤(ETA)の1/20~5倍(モル)が好みしく、更にはETAの1/10~2倍(モル)が好みしい。

一般式(I)の化合物を添加する層には特に限定はなく、感光層、中間層、保護層、下塗り層のいずれでもよいが、特に中間層に添加したときに効果が高い。

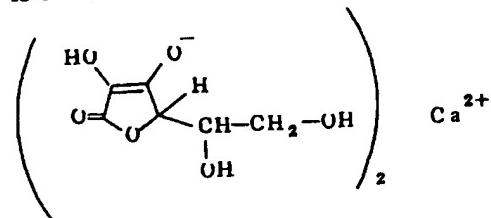
AS-5



AS-6

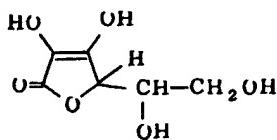


AS-7

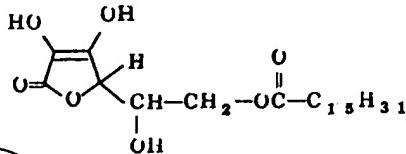


以下に一般式(I)で表される化合物の具体例を挙げる。

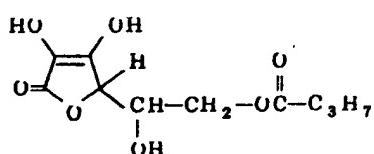
AS-1



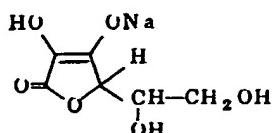
AS-2



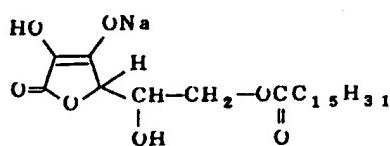
AS-3



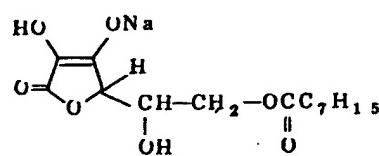
AS-4



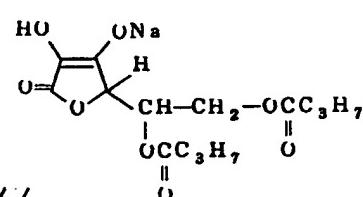
AS-5



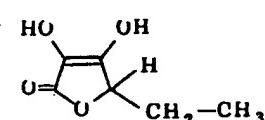
AS-6



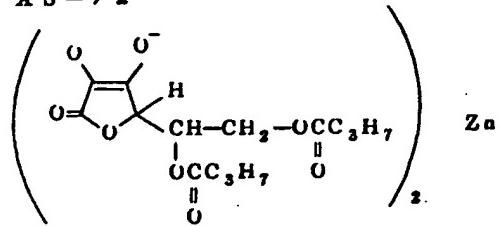
AS-7



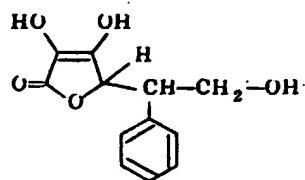
AS-8



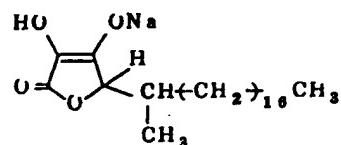
A S - / 2



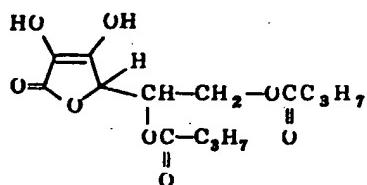
A S - / 6



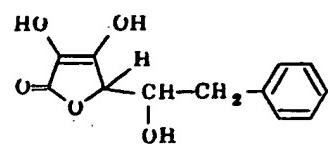
A S - / 3



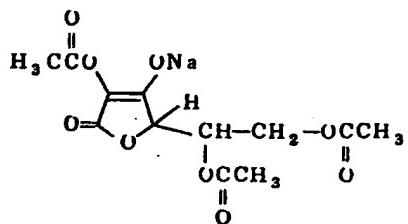
A S - / 7



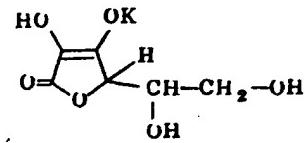
A S - / 4



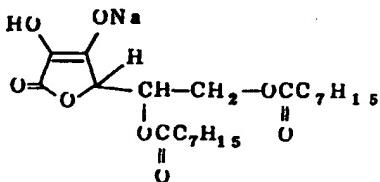
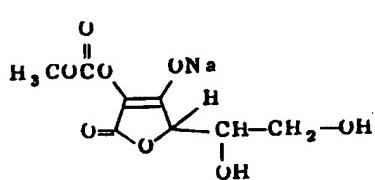
A S - / 8



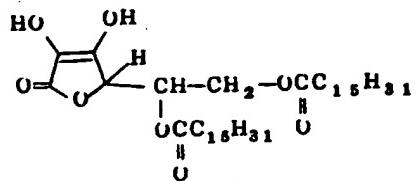
A S - / 5



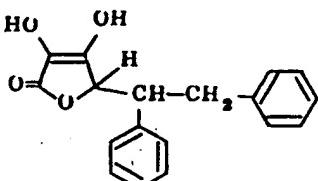
A S - / 9



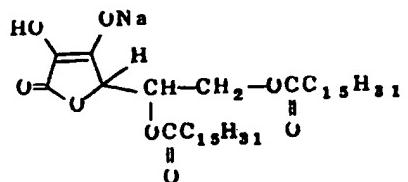
A S - / 10



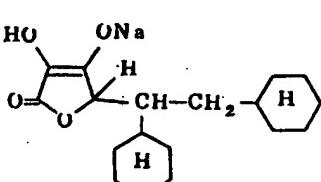
A S - / 3



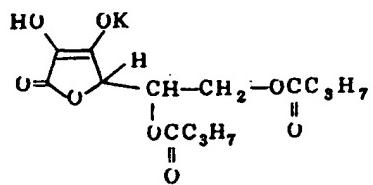
A S - / 11



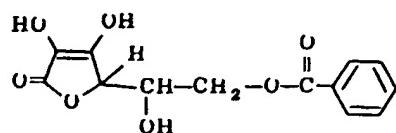
A S - / 14



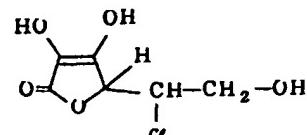
A S - 2 5



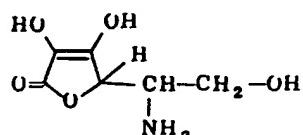
A S - 2 9



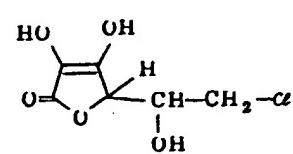
A S - 2 6



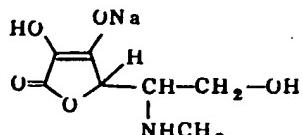
A S - 2 0



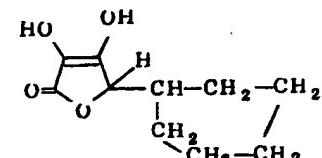
A S - 2 7



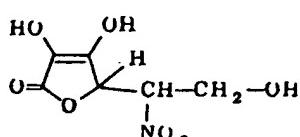
A S - 2 1



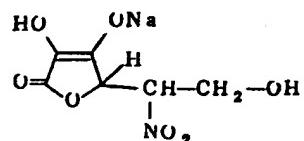
A S - 2 8



A S - 2 2

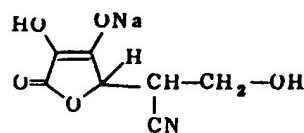


A S - 3 3

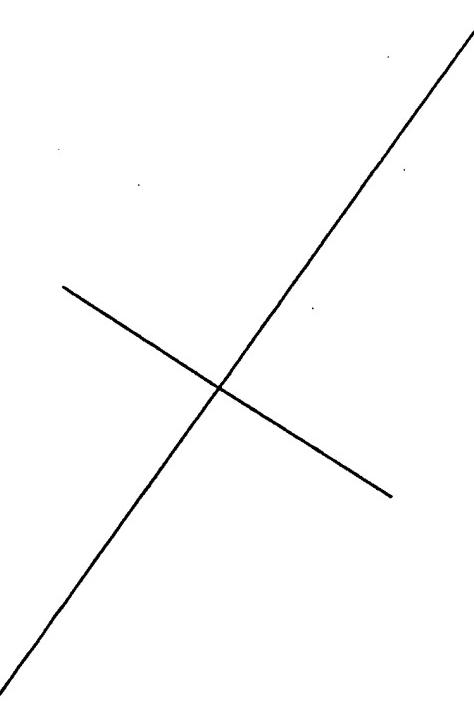


ン化銀乳剤層、被還元性色素供与性化合物層のいずれの層にも添加できるが、少なくとも電子伝達

A S - 3 4



本発明では、被還元性色素供与性化合物を電子伝達剤および電子供与体と共にペインダーおよびハロゲン化銀乳剤と組合せて1単位の感光層とする。被還元性色素供与性化合物はハロゲン化銀乳剤と同一の層に添加してもよいが、隣接する層にそれぞれを別けて添加してもよい。後者の場合、被還元性色素供与性化合物の層はハロゲン化銀乳剤層の下層に位置させるのが感度の点で好ましい。この場合、電子伝達剤および電子供与体はハログ



剤はハロゲン化銀乳剤層に存在するのが好ましい。本発明ではこのような感光層を少なくとも2組用いる。通常フルカラーを再現するためには、互いに感色性の異なる感光層を3組設ける。例えば青感層、緑感層、赤感層の3組の組み合わせ、緑感層、赤感層、赤外感光層の3組の組み合わせなどがある。各感色層は通常型のカラー感光材料で知られている種々の配列順序を取ることができる。また、これらの各感色層は必要に応じて2層以上に分割してもよい。

次に本発明で用いる被還元性の色素供与性化合物について説明する。

本発明で用いる被還元性色素供与性化合物は、好ましくは下記一般式(C-I)で表される化合物である。

PWR - (Time)<sub>a</sub> - Dye

一般式(C-I)

式中、PWRは還元されることによつて

- (Time)<sub>a</sub> - Dyeを放出する基を表す。

TimeはPWRから- (Time)<sub>a</sub> - Dye

として放出されたのち後続する反応を介して

Dyeを放出する基を表す。

*a*は0または1の整数を表す。

Dyeは色素またはその前駆体を表す。

最初にPWRについて詳しく説明する。

PWRは米国特許4,139,389号、あるいは米国特許4,139,379号、同4,564,577号、特開昭59-185333号、同57-84453号に開示されたように還元された後に分子内の求核置換反応によって写真用試薬を放出する化合物における電子受容性中心と分子内求核置換反応中心を含む部分に相当するものであつても良いし、米国特許4,232,107号、特開昭59-101649号、リサーチディスクロージャー(1984)IV、24025号あるいは特開昭61-88257号に開示されたごとく、還元された後に分子内に電子移動反応による写真用試薬を脱離させる化合物における電子受容性のキノノイド中心及びそれと写真用試薬を結びついている炭素原子を含む部分に相当するものであつ

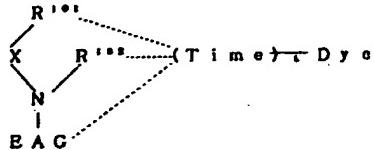
ても良い。また特開昭56-142530号、米国特許4,343,893号、同4,619,884号、に開示されたような還元後に一重結合が開裂し写真用試薬を放出する化合物中の電子吸引基で置換されたアリール基及びそれと写真用試薬を連結する原子(硫黄原子または炭素原子または窒素原子)を含む部分に相当するものであつても良い。また米国特許4,450,223号に開示されているような、電子受容後に写真用試薬を放出するニトロ化合物中のニトロ基及びそれと写真用試薬を連結する炭素原子を含む部分に相当するものであつてもよいし、米国特許4,609,610号に記載された電子受容後に写真用試薬をベータ脱離するジニトロ化合物中のジエミナルジニトロ部分およびそれを写真用試薬と連結する炭素原子を含む部分に相当するものであつても良い。

また、特願昭62-106885号に記された一分子内にSO<sub>2</sub>-X(Xは酸素、硫黄、窒素のいずれかを表わす)と電子吸引性基を有する化合物、特願昭62-106895号に記された一分

子内にPO-X結合(Xは上記と同義)と電子吸引性基を有する化合物、特願昭62-106887号に記された一分子内にC-X'結合(X'はXと同義かまたは-SO<sub>2</sub>-を表す)と電子吸引性基を有する化合物が挙げられる。

本発明の目的をより十分に達成するためには一般式(C-I)の化合物の化合物の中でも一般式(C-II)で表されるものが好ましい。

一般式(C-II)



(Time)-DyeはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>あるいはEAGの少なくとも一つと結合する。

一般式(C-II)のPWRに相当する部分について説明する。

Xは酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、窒素原子を含む基(-N(R<sup>2</sup>)-)を表す。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は水素原子以外の

基、または單なる結合を表す。

$R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、及び $R^{103}$ で表わされる水素原子以外の基としてはアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあり、これらは置換基を有してもよい。

$R^{101}$ 及び $R^{102}$ は置換あるいは無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基などが好ましい。 $R^{101}$ 、および $R^{102}$ の炭素数は1～40が好ましい。

$R^{103}$ は置換あるいは無置換のアシル基、スルホニル基が好ましい。例としては $R^{101}$ 、 $R^{102}$ の時に述べたアシル基、スルホニル基と同様である。炭素数は1～40が好ましい。

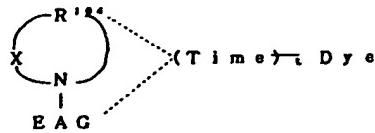
$R^{101}$ 、 $R^{102}$ 及び $R^{103}$ は互いに結合して五ないし八員の環を形成してもよい。

Xとしては醇素が特に好ましい。

EAGについては後述する。

さらに本発明の目的を達成するためには一般式(C II)で表される化合物の中でも一般式(C III)で表されるものが好ましい。

一般式(C III)



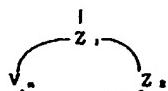
(Time-Dye)は $R_{104}$ 、EAGの少なくとも一方に結合する。

Xは前記と同じ意味を表す。

$R^{104}$ はX、窒素原子と結合し、窒素原子を含めて五ないし八員の單環あるいは縮環の複素環を形成する原子群を表す。

EAGは、還元性物質から電子を受け取る基を表し、窒素原子に結合する。EAGとしては次の一般式(A)で表される基が好ましい。

一般式(A)



一般式(A)において、

$Z_1$ は $-C-Sub$ あるいは $-N-$ を表す。

$V_1$ は $Z_1$ 、 $Z_2$ とともに三ないし八員の芳香族を形成する原子団を表し、これは三から八の整数を表す。

$V_1$ ； $-Z_1-$ 、 $V_1$ ； $-Z_1-Z_2-$ 、 $V_1$ ； $-Z_1-Z_2-Z_3-$ 、 $V_1$ ； $-Z_1-Z_2-Z_3-Z_4-$ 、 $V_1$ ； $-Z_1-Z_2-Z_3-Z_4-Z_5-$ 、 $V_1$ ； $-Z_1-Z_2-Z_3-Z_4-Z_5-Z_6-$ である。

$Sub$ はそれが $-C-$ 、 $-N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、あるいは $-SO_2-$ を表し、 $Sub$ はそれが单なる結合(ペイ結合)、水素原子

あるいは以下に記した置換基を表す。 $Sub$ はそれぞれが同じであつても、またそれぞれが異なるても良く、またそれぞれ互いに結合して三ないし八員の飽和あるいは不飽和の炭素環あるいは複素環を形成してもよい。

一般式(A)では、置換基のハメット置換基定数シグマバラの総和が+0.50以上、さらに好ましくは+0.70以上、最も好ましくは+0.85以上になるように $Sub$ を選択する。

EAGは、好ましくは、少なくとも一つの電子吸引性基によって置換されたアリール基、あるいは複素環基である。EAGのアリール基あるいは複素環基に結合する置換基は化学物全体の物性を調節するために利用することが出来る。化合物全体の物性の例としては、電子の受け取り易さを調節できる他、例えば水溶性、油溶性、拡散性、昇華性、融点、ゼラチンなどのバインダーに対する分散性、求核性基に対する反応性、親電子性基に対する反応性等を調節するのに利用することが出来る。

EAGの具体的な例は欧州特許公開220746A2号第6~7頁に記述されている。

TiMe<sub>3</sub>は窒素-酸素、窒素-窒素あるいは窒素-硫黄結合の開裂をひきがねとして、後続する反応を介してDyeを放出する基を表す。

TiMe<sub>3</sub>で表される基は種々公知であり、例えば特開昭61-147244号(5)頁-同頁、同61-236549号(14)頁、特願昭61-8625(36)頁-(44)頁に記載の基が挙げられる。

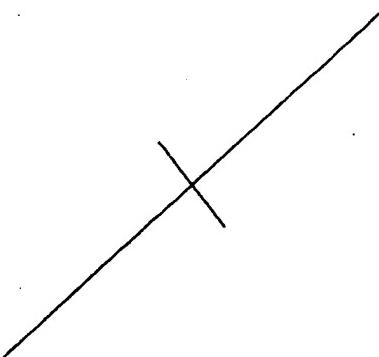
Dyeが表わす色素にはアゾ色素、アゾメチン色素、アントラキノン色素、ナフトキノン色素、スチリル基、ニトロ色素、キノリン色素、カルボニル色素、フタロシアニン色素などがある。なおこれらの色素は現像時に複色可能な一時的に短波化した形で用いることもできる。

具体的にはEP75,492A号、特開昭59-165054号に開示されたDyeが利用できる。

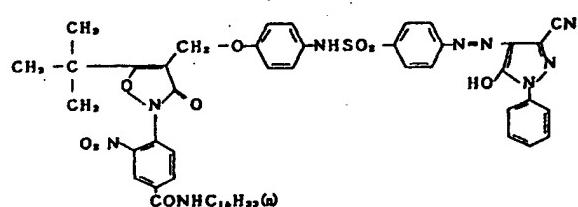
上記一般式(CI)又は(CII)で表わされる

化合物はそれ自体写真感材中で非移動性であることが必要で、そのためにEAG、R<sup>101</sup>、R<sup>102</sup>、R<sup>103</sup>又はXの位置(特にEAGの位置)に炭素数8以上のバラスト基を有していることが望ましい。

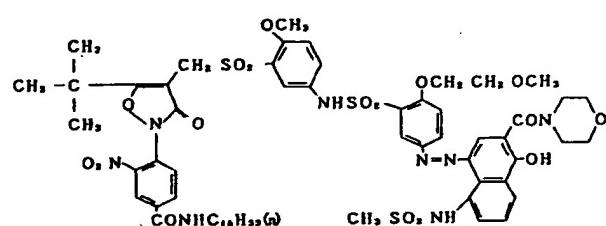
以下に本発明に用いる被還元性色素供与性化合物の代表的な具体例を列記するが、本発明はこれらに限られるものではなく、欧州特許公開220746A2号、公開技報87-6199等に記述されている色素供与性化合物も使用できる。



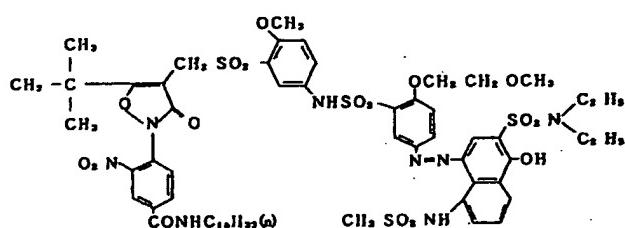
(1)



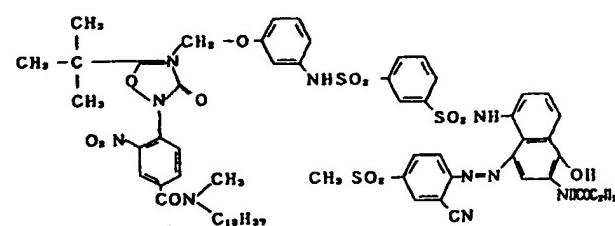
(3)



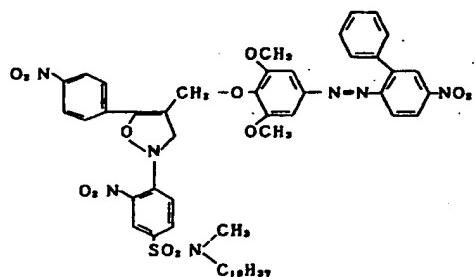
(2)



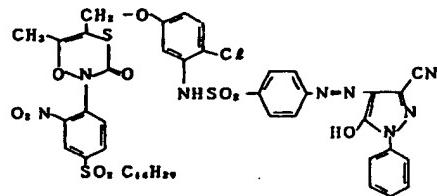
(4)



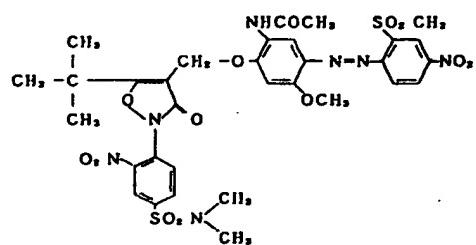
(5)



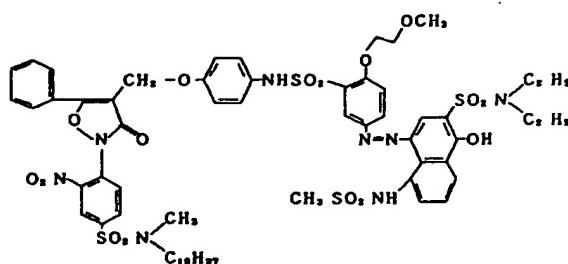
(7)



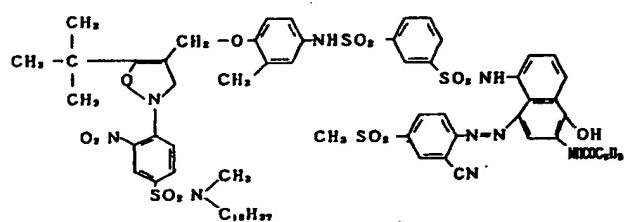
(6)



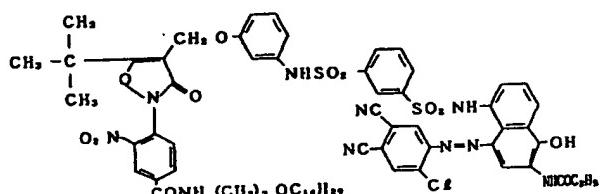
(8)



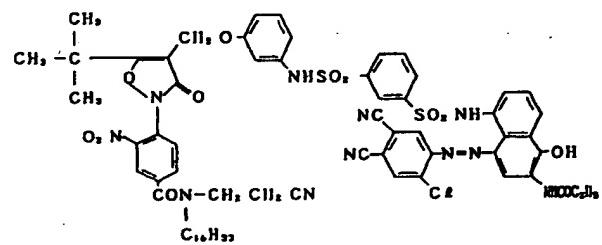
(9)



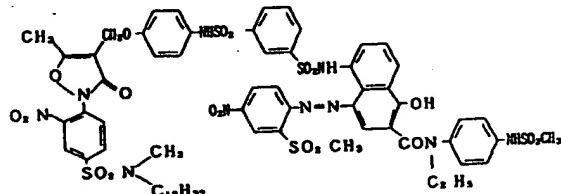
(11)

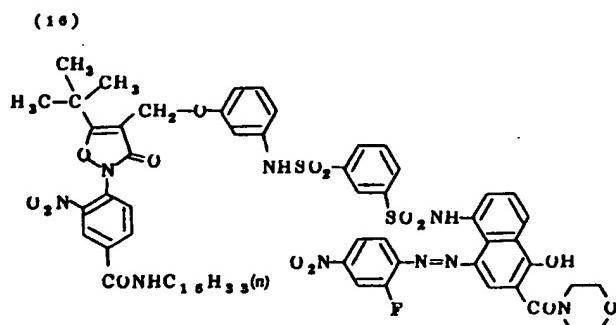
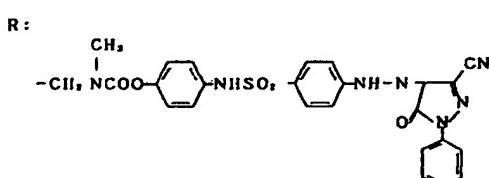
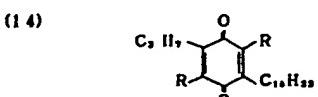
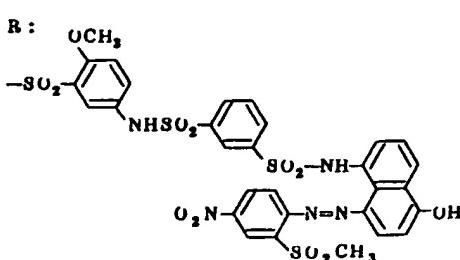
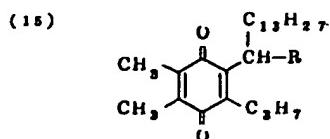
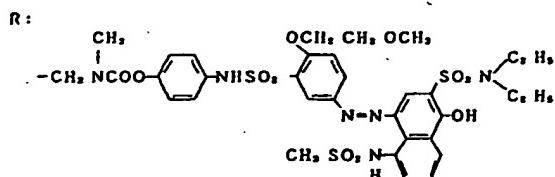
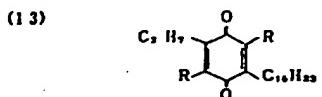


(10)



(12)

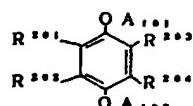




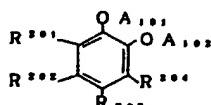
これらの化合物は、各々前記に引用した特許明細書に記載の方法によつて合成することができる。色素供与性化合物の使用量は、色素の吸光係数にもよるが、0.05~5ミリモル/g、好ましくは0.1~3ミリモル/gの範囲である。色素供与性物質は単独でも2種以上組合合わせても使用できる。また、黒色もしくは異なる色相の画像を得るために、特開昭60-162251号記載の如く、例えばシアン、マゼンタ、イエローの各色素供与性物質を少なくとも1種ずつハロゲン化銀を含有する層中または隣接層中に混合して含有させる等、異なる色相を有する可動性色素を放出する色素供与性物質を2種以上混合して使用することもできる。

本発明では電子供与体および電子伝達剤(ETA)を用いるが、これらの化合物の詳細については欧洲特許公開22074682号、公開特報87-6199号等に記載されている。特に好ましい電子供与体(又はその前駆体)としては下記一般式(C)または(D)で表わされる化合物である。

## 一般式(C)



## 一般式(D)



式中、A<sub>1...</sub> および A<sub>2...</sub> はそれぞれ水素原子あるいは求核試薬により脱保護可能なフェノール性水酸基の保護基を表わす。

ここで、求核試薬としては、OH<sup>-</sup>、RO<sup>-</sup> (R:アルキル基、アリール基など)、ヒドロキサム酸アニオン類 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>などのアニオン性試薬や、1または2級のアミン類、ヒドラジン、ヒドロキシリルアミン類、アルコール類、チオール類などの非共有電子対を持つ化合物が挙げられる。

A<sub>1...</sub>、A<sub>2...</sub> の好ましい例としては水素原子、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスル

ホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ジアルキルホスホリル基、ジアリールホルホリル基、あるいは特開昭59-197037号、同59-20105号に開示された保護基であづても良く、またA<sub>101</sub>、A<sub>102</sub>は可能な場合にはR<sup>101</sup>、R<sup>102</sup>、R<sup>103</sup>およびR<sup>104</sup>と互いに結合して環を形成しても良い。またA<sub>101</sub>、A<sub>102</sub>は共に同じであつても異つていても良い。

R<sup>101</sup>、R<sup>102</sup>、R<sup>103</sup>およびR<sup>104</sup>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルホ基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミド基、イミド基、カルボキシル基、スルホンアミド基などを表わす。これらの基は可能ならば置換基を有していてもよい。

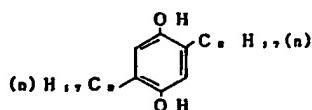
但し、R<sup>101</sup>～R<sup>104</sup>の合計の炭素数は8以上である。また、一般式(C)においてはR<sup>101</sup>とR<sup>102</sup>および/またはR<sup>103</sup>とR<sup>104</sup>が、一般式(D)においてはR<sup>101</sup>とR<sup>102</sup>、R<sup>103</sup>とR<sup>104</sup>および/またはR<sup>103</sup>とR<sup>104</sup>が互いに結合して

飽和あるいは不飽和の環を形成してもよい。

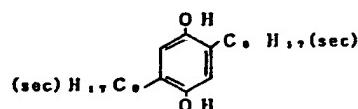
前記一般式(C)または(D)で表わされる電子供与体のなかでR<sup>101</sup>～R<sup>104</sup>のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であるものが好ましい。特に好ましい化合物はR<sup>101</sup>とR<sup>102</sup>の少なくとも一方、およびR<sup>103</sup>とR<sup>104</sup>の少なくとも一方が水素原子以外の置換基であるものである。

電子供与体は複数併用してもよく、また電子供与体とその前駆体を併用してもよい。また電子供与体は本発明の還元性物質と同一の化合物であつてもよい。電子供与体の具体例を列挙するがこれらの化合物に限定されるものではない。

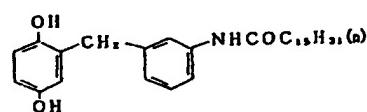
(ED-1)



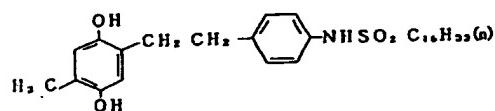
(ED-2)



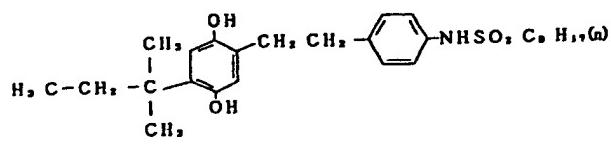
(ED-3)



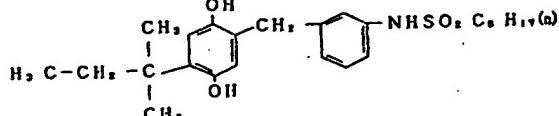
(ED-4)



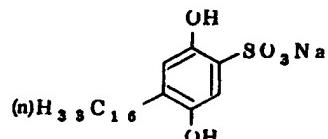
(ED-5)



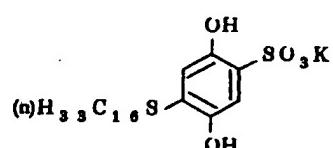
(ED-6)



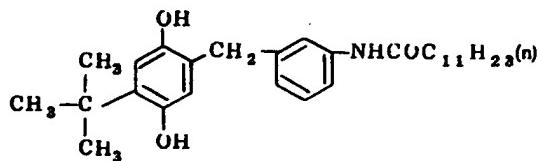
(ED-7)



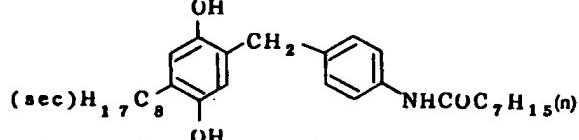
(ED-8)



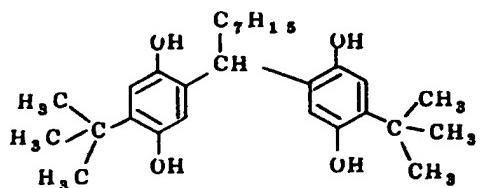
(ED-9)



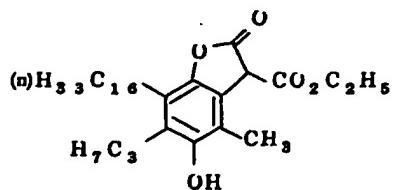
(ED-10)



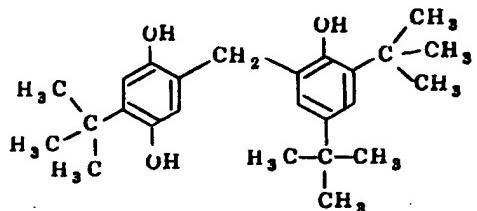
(ED-11)



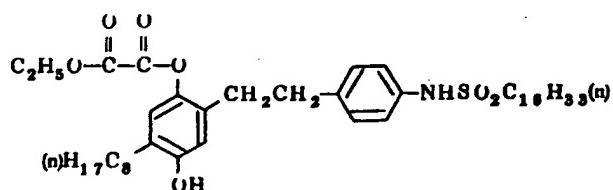
(ED-14)



(ED-12)



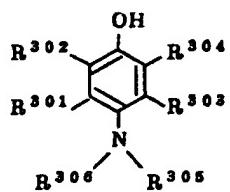
(ED-13)



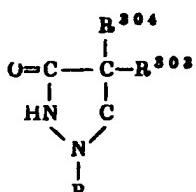
電子供与体（又はその前駆体）の使用量は広い範囲を持つが、好ましくはポジ色素供与性物質/モル当り0.01モル～5モル、特に0.1モル～5モルの程度が好ましい範囲である。またハロゲン化銀/モルに對し0.001モル～5モル、好ましくは0.01モル～1.5モルである。

これらの電子供与体と組合せて使用するETAとしては、ハロゲン化銀によつて酸化され、その酸化体が上記電子供与体をクロス酸化する能力を有する化合物であればどのようなものでも使用できるが、可動性のものが望ましい。

特に好ましいETAは次の一般式(X-I)あるいは(X-II)で表わされる化合物である。



(X-I)



(X-II)

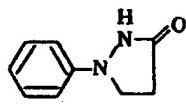
式中、Rはアリール基を表す。R<sup>301</sup>、R<sup>302</sup>、R<sup>303</sup>、R<sup>304</sup>、R<sup>305</sup>及びR<sup>306</sup>は水素原子、ハロゲン原子、アシルアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキル基又はアリール基を表し、可能な場合は置換されていてもよい。また、これらはそれぞれ同じであつても異なつていてよい。

本発明においては、一般式(X-II)で表わされる化合物が特に好ましい。一般式(X-II)において、R<sup>301</sup>、R<sup>302</sup>、R<sup>303</sup>及びR<sup>304</sup>は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10の置換アルキル基、及び置換または無置換のアリール基が好ましく、更に好ましくは水素

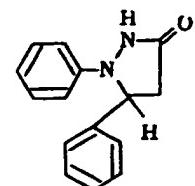
原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、フェニル基又は水酸基、アルコキシ基、スルホ基、カルボキシル基等の親水性基で置換されたフェニル基である。

以下にETAの具体例を示す。

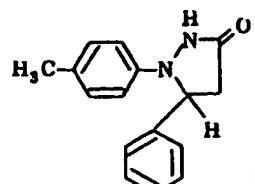
(X-1)



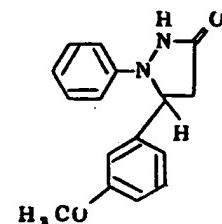
(X-2)

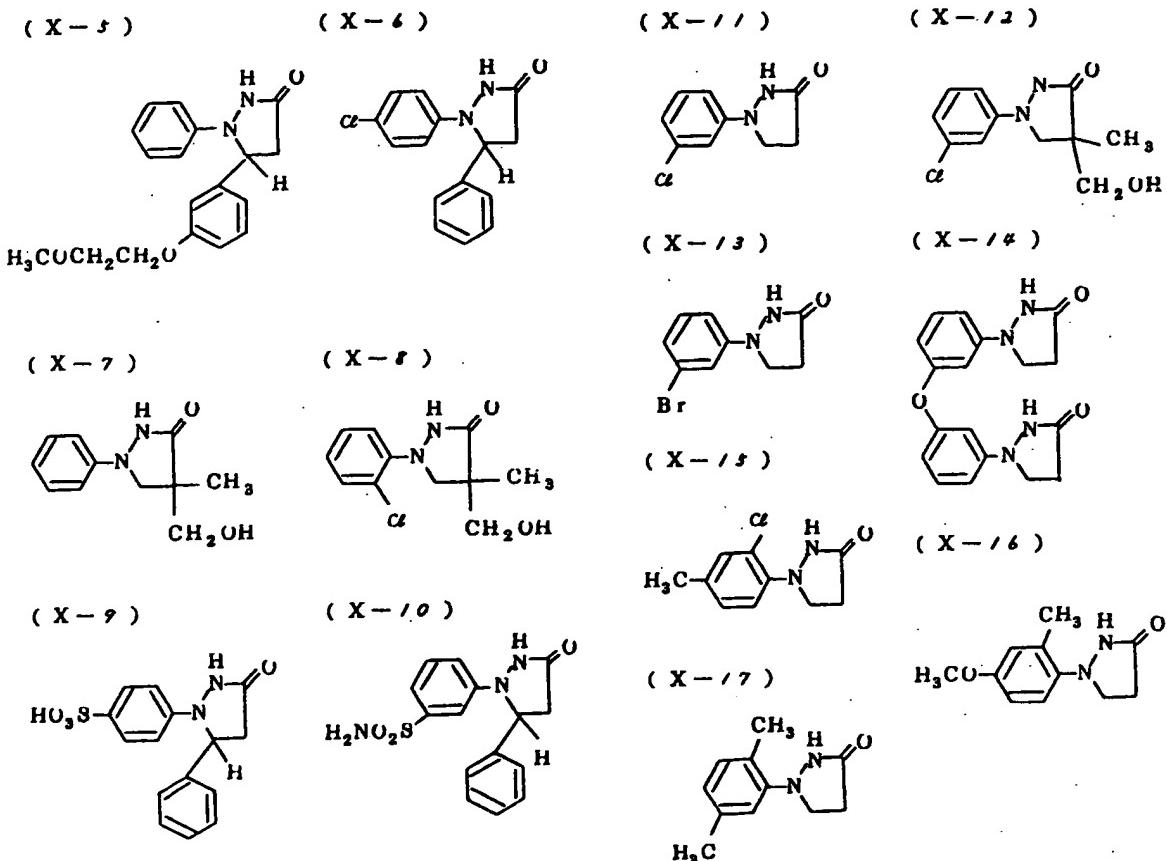


(X-3)



(X-4)





本発明で用いるE.T.A.前駆体とは、感光材料の使用前の保存中においては、現像作用を有しないが、適当な賦活剤（例えば塩基、求核剤等）成いは加熱等の作用により初めてE.T.A.を放出するとの出来る化合物である。

特に本発明で使用するETA前駆体は、ETAの反応性官能基がプロテクティング基で保護されているために、現像前にはETAとしての機能を有しないが、アルカリ条件下もしくは加熱されることによりプロテクティング基が開裂するためにETAとして機能することが出来る。

本発明で使用するE.T.A前躯体としては、たとえば1-フェニル-3-ピラゾリジノンの2及び3-アシル誘導体、2-アミノアルキル又はヒドロキシアルキル誘導体、ハイドロキノン、カテコール等の金属塩（鉛、カドミウム、カルシウム、バリウム等）、ハイドロキノンのハロゲン化アシル誘導体、ハイドロキノンのオキサジン及びビスオキサジン誘導体、ラクトン型E.T.A前躯体、4級アンモニウム基を有するハイドロキノン前躯体、

シクロヘキシス-2-エン-1,4-ジオン型化合物の他、電子移動反応によりBTAを放出する化合物、分子内求核置換反応によりBTAを放出する化合物、フタリド基でプロトクされたBTA前駆体、インドメチル基でプロトクされたBTA前駆体等を挙げることが出来る。

本発明に用いられる E T A 前駆体は公知の化合物であり、例えば米国特許第 7 6 7. 7 0 4 号、同第 3. 2 4 1. 9 6 7 号、同第 3. 2 4 6. 9 8 8 号、同第 3. 2 9 5. 9 7 8 号、同第 3. 4 6 2. 2 6 6 号、同第 3. 5 8 6. 5 0 6 号、同第 3. 6 1 5. 4 3 9 号、同第 3. 6 5 0. 7 4 9 号、同第 4. 2 0 9. 5 8 0 号、同第 4. 3 3 0. 6 1 7 号、同第 4. 3 1 0. 6 1 2 号、英國特許第 1. 0 2 3. 7 0 1 号、同第 1. 2 3 1. 8 3 0 号、同第 1. 2 5 8. 9 2 4 号、同第 1. 3 4 6. 9 2 0 号、特開昭 5 7-4 0 2 4 5 号、同 5 8-1 1 3 9 号、同 5 8-1 1 4 0 号、同 5 9-1 7 8 4 5 8 号、同 5 9-1 8 2 4 4 9 号、同 5 9-1 8 2 4 5 0 号等に記載の現像液アレカ

ーサーを用いることができる。

特に特開昭59-178458号、同59-182449号、同59-182450号等に記載の1-フェニル-3-ピラゾリジノン類の前駆体が好ましい。

ETAとETA前駆体を併用することもできる。本発明において電子供与体とETAの組合せは、好ましくは熱現像カラー感光材料中に内蔵せしめられる。電子供与体、ETAまたはそれらの前駆体はそれぞれ2種以上組合せて用いることができ、感光材料中の乳剤層（青感層、緑感層、赤感層、赤外感層、紫外感層等）各々に添加することも、一部の乳剤層にのみ添加することも、又、乳剤隣接層（ハレーション防止層、下塗層、中間層、保護層等）に添加することも、更にはすべての層に添加することもできる。電子供与体とETAは同一層に添加することも別層に添加することもできる。また、これらの還元剤は色素供与性物質と同一層に添加することも、別の層に添加することもできるが、耐候性の電子供与体は色素供与性物質

と同一層に存在するのが好ましい。ETAは受像材料（色素固定層）に内蔵することもできるし、熱現像時、微量の水を存在させる場合には、この水に溶解させてもよい。電子供与体、ETAまたはそれらの前駆体の好ましい使用量は色素供与性物質1モルに対し、総量で0.01~50モル、好ましくは0.1~5モル、ハロゲン化銀1モルに対し、総量で0.001~5モル、好ましくは0.01~1.5モルである。

また、ETAは還元剤全体の60モル%以下、好ましくは40モル%以下である。ETAを水に溶解させて供給する場合のETAの濃度は10<sup>-4</sup>モル/L~1モル/Lが好ましい。

本発明の還元性物質、色素供与性物質、電子供与体、電子伝達剤またはそれらの前駆体および他の疎水性添加剤を親水性コロイド層に導入するには、高沸点有機溶媒例えばフタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等）、リン酸エステル（ジフェニルfosfate、トリフェニルfosfate、トリ

シクロヘキシルfosfate、トリクレジルfosfate、ジオクチルブチルfosfate）、クエン酸エ斯特ル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エ斯特ル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチルラウリルアミド）、脂肪酸エ斯特ル類（例えばジブチキシエチルサクシネート、ジオクチルアゼレート）、トリメシン酸エ斯特ル類（例えばトリメシン酸トリブチル）特願昭61-231500号記載のカルボン酸類、特開昭59-83154号、同59-178451号、同59-178452号、同59-178453号、同59-178454号、同59-178455号、同59-178457号に記載の化合物等を用いて米国特許2,322,027号に記載の方法を用いたり、又は沸点約30℃~160℃の有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、ブロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルソブチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、シクロヘキサン

等に溶解した後、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とを混合して用いてもよい。さらに分散後、必要に応じて限外濾過等により低沸点有機溶媒を除去して用いることができる。高沸点有機溶媒の量は用いられる色素供与性物質1gに対して10g以下、好ましくは5g以下である。又、耐候性の還元剤1gに対して5g以下、好ましくは2g以下である。更にバインダー1gに対して高沸点有機溶媒1g以下、好ましくは0.5g以下、さらに好ましくは0.3g以下が適当である。又特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている並合物による分散法も使用することができる。その他乳剤中に直接分散するか、あるいは、水又はアルコール類に溶解した後にゼラチン中若しくは乳剤中に分散することもできる。

水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子にして分散合有させることができる。（例えば特開昭59-174830号、同53-102733号、特願昭62

-106882号等に記載の方法)

疎水性物質を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば特開昭59-157636号の第(37)~(38)頁に界面活性剤として挙げたものを使うことができる。

本発明の熱現像感光材料は、基本的には支持体上に感光性ハロゲン化銀、ペインダー、電子供与体、電子伝達剤、被還元性色素供与性化合物を有するものであり、さらに必要に応じて有機金属塩酸化剤などを含有させることができる。これらの成分は同一の層に添加することが多いが、反応可能な状態であれば別層に分割して添加することもできる。例えば着色している色素供与性化合物はハロゲン化銀乳剤の下層に存在させると感度の低下を防げる。還元剤は熱現像感光材料に内蔵するのが好ましいが、例えば後述する色素固定材料から拡散させるなどの方法で、外部から供給するようにしてもよい。

イエロー、マゼンタ、シアンの3原色を用いて

58-9410号公報に記載されている。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、粒子内部と粒子表面が異なる相を持つたいわゆるコアシエル乳剤であつてもよい。ハロゲン化銀乳剤は単分散でも多分散でもよく、単分散乳剤を混合して用いてよい。粒子サイズは0.1~2μ、特に0.2~1.5μが好ましい。ハロゲン化銀粒子の晶癖は立方体、8面体、14面体、高アスペクト比の平板状その他のいずれでもよい。

具体的には、米国特許第4,500,526号第50回、同第4,628,021号、リサーチ・ディスクロージャー誌(以下RDと略記する)17029(1978年)、特開昭62-253159号等に記載されているハロゲン化銀乳剤のいずれもが使用できる。

ハロゲン化銀乳剤は未熟熱のまま使用してもよてが通常は化学増感して使用する。通常型感光材料用乳剤で公知の硫黄増感法、還元増感法、貴金属増感法などを単独または組合せて用いることができる。これらの化学増感を含む複数種増感合

色度図内の広範囲の色を得るたるには、少なくとも3層のそれぞれ異なるスペクトル領域に感光性を持つハロゲン化銀乳剤層を組み合わせて用いる。例えば青感層、緑感層、赤感層の3層の組み合せ、緑感層、赤感層、赤外感光層の組み合せなどがある。各感光層は通常型のカラー感光材料で知られている種々の配列順序を探ることができる。また、これらの各感光層は必要に応じて2層以上に分割してもよい。

熱現像感光材料には、保護層、下塗り層、中間層、黄色フィルター層、アンチハレーション層、バック層などの種々の補助層を設けることができる。

本発明に使用し得るハロゲン化銀は、塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀のいずれでもよい。

本発明で使用するハロゲン化銀乳剤は、表面潜像型乳剤である。表面潜像型乳剤とは潜像が主として粒子表面に形成される乳剤であり、ネガ型乳剤とも呼ばれる。表面潜像型乳剤の定義は特公昭

物の存在下で行うことができる(特開昭62-253159号)。

本発明において使用される感光性ハロゲン化銀の塗設量は、銀換算1~ないし10g/m<sup>2</sup>の範囲である。

本発明においては、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。このような有機金属塩の中、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。

上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4,500,626号第52~53回等に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪酸その他の化合物がある。また特開昭60-113235号記載のフェニルプロピオール酸銀などのアルキニル基を有するカルボン酸の銀塩や、特開昭61-249044号記載のアセチレン銀も有用である。有機銀塩は2種以上を併用してもよい。

以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり、0.01~ないし10モル、好ましくは0.

$0.1 \text{~mol}$ を併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は誤換算で $5.0 \text{~g}$ ないし $10 \text{~g}/\text{m}^2$ が適当である。

本発明においては種々のカブリ防止剤または写真安定剤を使用することができる。その例としては、RD17643(1978年)24~25頁に記載のアゾール類やアザインデン類、特開昭59-168442号記載の窒素を含むカルボン酸類およびリン酸類、あるいは特開昭59-111636号記載のメルカブト化合物およびその金属塩、特開昭62-87957に記載されているアセチレン化合物類などが用いられる。

本発明に用いられるハロゲン化銀は、メチン色素類その他によつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が含まれる。

具体的には、米国特許第4,617,257号、

特開昭59-180550号、同60-140335号、RD17029(1978年)12~13頁等に記載の増感色素が挙げられる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であつて、強色増感を示す化合物を乳剤中に含んでもよい(例えば米国特許第3,615,641号、特願昭61-226294号等に記載のもの)。

これらの増感色素を乳剤中に添加する時期は化学熟成時もしくはその前後でもよいし、米国特許第4,183,756号、同4,225,666号に従つてハロゲン化銀粒子の核形成前後でもよい。添加量は一般にハロゲン化銀 $1 \text{~mol}$ 当たり $10^{-6}$ ないし $10^{-2} \text{~mol}$ 程度である。

感光材料や色素固定材料の構成層のバインダー

には親水性のものが好ましく用いられる。その例としては特開昭62-253159号の(26)頁~(28)頁に記載されたものが挙げられる。具体的には、透明か半透明の親水性バインダーが好ましく、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等のタンパク質またはセルロース誘導体、デンプン、アラビアゴム、デキストラン、ブルラン等の多糖類のような天然化合物と、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、アクリルアミド重合体、その他の合成高分子化合物が挙げられる。また、特開昭62-245260号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COOOMまたは-SO<sub>3</sub>M(Mは水素原子またはアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマーとの共重合体(例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学(株)製のスミカゲルL-511)も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせて用いることもできる。

微量の水を供給して熱現像を行うシステムを採

用する場合、上記の高吸水性ポリマーを用いることにより、水の吸収を迅速に行なうことが可能となる。また、高吸水性ポリマーを色素固定層やその保護層に使用すると、転写後に色素が色素固定材料から他のものに再転写するのを防止することができる。

本発明において、バインダーの塗布量は $1 \text{~g}/\text{m}^2$ 当たり $20 \text{~g}$ 以下が好ましく、特に $10 \text{~g}$ 以下、更には $7 \text{~g}$ 以下にするのが適当である。

感光材料または色素固定材料の構成層(バッケ層を含む)には、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のヒビ割れ防止、圧力増渡感防止等の膜物性改良の目的で種々のポリマーラテックスを含有させることができる。具体的には、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号等に記載のポリマーラテックスのいずれでも使用できる。特に、ガラス転移点の低い(40℃以下)ポリマーラテックスを媒染層に用いると媒染層のヒビ割れを防止することができ、またガラス転移点が高いポリマーラテツ

クスをバツク層に用いるとカール防止効果が得られる。

本発明においては感光材料に現像の活性化同時に西像の安定化を図る化合物を用いることができる。好ましく用いられる具体的化合物については米国特許第4,500,626号の第51~52欄に記載されている。

色素の拡散転写により西像を形成するシステムにおいては感光材料と共に色素固定材料が用いられる。色素固定材料は感光材料とは別々の支持体上に別個に塗設される形態であつても、感光材料と同一の支持体上に塗設される形態であつてもよい。感光材料と色素固定材料相互の関係、支持体との関係、白色反射層との関係は米国特許第4,500,626号の第57欄に記載の関係が本願にも適用できる。

本発明に好ましく用いられる色素固定材料は媒染剤とバインダーを含む層を少なくとも1層有する。媒染剤は写真分野で公知のものを用いることができ、その具体例としては米国特許第4,50

0,626号第58~59欄や特開昭61-88256号第(32)~(41)頁に記載の媒染剤、特開昭62-244043号、同62-244036号等に記載のものを挙げることができる。また、米国特許第4,463,079号に記載されているような色素受容性の高分子化合物を用いてよい。

色素固定材料には必要に応じて保護層、側離層、カール防止層などの補助層を設けることができる。特に保護層を設けるのは有用である。

感光材料および色素固定材料の構成層には、可塑剤、スペリ剤、あるいは感光材料と色素固定材料の柔軟性改良剤として高沸点有機溶媒を用いることができる。具体的には特開昭62-253159号の(25)頁、同62-245253号などに記載されたものがある。

更に、上記の目的のために、各種のシリコーンオイル（ジメチルシリコーンオイルからジメチルシロキサンに各種の有機基を導入した変性シリコーンオイルまでの総てのシリコーンオイル）を使用できる。その例としては、信越シリコーン

(株)発行の「変性シリコーンオイル」技術資料P6-18Bに記載の各種変性シリコーンオイル、特にカルボキシ変性シリコーン（商品名X-22-3710）などが有効である。

また特開昭62-215953号、特願昭62-23687号に記載のシリコーンオイルも有効である。

感光材料や色素固定材料には退色防止剤を用いてよい。退色防止剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体がある。

酸化防止剤としては、例えばクロマン系化合物、クマラン系化合物、フェノール系化合物（例えばヒンダードフェノール類）、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物がある。また、特開昭61-159644号記載の化合物も有効である。

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリシアゾール系化合物（米国特許第3,533,794号など）、4-チアゾリドン系化合物（米国特許第3,35

2,681号など）、ベンゾフェノン系化合物（特開昭46-2784号など）、その他特開昭54-48535号、同62-136641号、同61-88256号等に記載の化合物がある。また、特開昭62-260152号記載の紫外線吸収性ポリマーも有効である。

金属錯体としては、米国特許第4,241,155号、同第4,245,018号第3~36欄、同第4,254,195号第3~8欄、特開昭62-174741号、同61-88256号(27)~(29)頁、特願昭62-234103号、同62-31096号、特願昭62-230596号等に記載されている化合物がある。

有用な退色防止剤の例は特開昭62-215272号(125)~(137)頁に記載されている。

色素固定材料に転写された色素の退色を防止するための退色防止剤は予め色素固定材料に含有させておいてよいし、感光材料などの外部から色素固定材料に供給するようにしてもよい。

上記の酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体はこれら同士を組み合わせて使用してもよい。

感光材料や色素固定材料には蛍光増白剤を用いてよい。特に色素固定材料に蛍光増白剤を内蔵させるか、感光材料などの外部から供給されるのが好ましい。その例として、K.

Veenkataraman 摂「The Chemistry of Synthetic Dyes」第V巻第8章、特開昭61-143752号などに記載されている化合物を挙げることができる。より具体的には、スチルベン系化合物、クマリン系化合物、ビフェニル系化合物、ベンゾオキサゾリル系化合物、ナフタルイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチリル系化合物などが挙げられる。

蛍光増白剤は退色防止剤と組み合わせて用いることができる。

感光材料や色素固定材料の構成層に用いる硬膜剤としては、米国特許第4,678,739号第41回、特開昭59-116655号、同62-245261号、同61-18942号等に記載

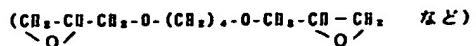
2-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

感光材料や色素固定材料にはマット剤を用いることができる。マット剤としては二酸化ケイ素、ポリオレフィンまたはポリメタクリレートなどの特開昭61-88256号(29)頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特願昭62-110064号、同62-110065号記載の化合物がある。

その他、感光材料および色素固定材料の構成層には、熱溶剤、消泡剤、防腐防バイ剤、コロイダルシリカ等を含ませてもよい。これらの添加剤の具体例は特開昭61-88256号第(26)～(32)頁に記載されている。

本発明において感光材料及び／又は色素固定材料には西像形成促進剤を用いることができる。西

の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤(ホルムアルデヒドなど)、アジジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤



ビニルスルホン系硬膜剤( $\text{N}, \text{N}'-\text{エチレン}-\text{ビス}(ビニルスルホニルアセタミド)$ エタンなど)、 $\text{N}-\text{メチロール系硬膜剤}$ (ジメチロール尿素など)、あるいは高分子硬膜剤(特開昭62-234157号などに記載の化合物)が挙げられる。

感光材料や色素固定材料の構成層には、塗布助剤、剝離性改良、スペリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は特開昭62-173463号、同62-183457号等に記載されている。

感光材料や色素固定材料の構成層には、スペリ性改良、帯電防止、剝離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8～17回、特開昭61-20944号、同6

像形成促進剤には銀塩酸化剤と還元剤との酸化還元反応の促進、色素供与性物質からの色素の生成または色素の分解あるいは拡散性色素の放出等の反応の促進および、感光材料層から色素固定層への色素の移動の促進等の機能があり、物理化学的な機能からは塩基または塩基プレカーサー、求核性化合物、高沸点有機溶媒(オイル)、熱溶剤、界面活性剤、銀または銀イオンと相互作用を持つ化合物等に分類される。ただし、これらの物質群は一般に複合機能を有しており、上記の促進効果のいくつかを合せ持つのが常である。これらの詳細については米国特許4,678,739号第38～40回に記載されている。

塩基プレカーサーとしては、熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロツセン転位またはベツクマン転位によりアミン類を放出する化合物などがある。その具体例は米国特許4,511,493号、特開昭62-65038号等に記載されている。

少量の水の存在下に熱現像と色素の転写を同時

に行うシステムにおいては、塩基及び／又は塩基ブレカーサーは色素固定材料に含有させるのが感光材料の保存性を高める意味で好ましい。

上記の他に、欧州特許公開210,660号に記載されている難溶性金属化合物およびこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応しうる化合物（錯形成化合物という）の組合せや、特開昭61-232451号に記載されている電解により塩基を発生する化合物なども塩基ブレカーサーとして使用できる。特に前者の方法は効果的である。この難溶性金属化合物と錯形成化合物は、感光材料と色素固定材料に別々に添加するのが有利である。

本発明の感光材料及び／又は色素固定材料には、現像時の処理温度および処理時間の変動に対し、常に一定の画像を得る目的で種々の現像停止剤を用いることができる。

ここでいう現像停止剤とは、適正現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して膜中の塩基濃度を下げ現像を停止する化合物または銀および

銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸ブレカーサー、加熱により共存する塩基を置換反応を起す銀電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物およびその前駆体等が挙げられる。更に詳しくは特開昭62-253159号（31）～（32）頁に記載されている。

本発明の感光材料や色素固定材料の支持体としては、処理温度に耐えることのできるものが用いられる。一般的には、紙、合成高分子（フィルム）が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリカービネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類（例えばトリアセチルセルロース）またはこれらのフィルム中へ酸化チタンなどの顔料を含有させたもの、更にポリプロピレンなどから作られるフィルム法合成紙、ポリエチレン等の合成樹脂パルプと天然パロップとから作られる混抄紙、ヤンキー紙、パライタ紙、コーティッドペーパー（特にキャストコート紙）、金属、布類、ガラス

類等が用いられる。

これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチレン等の合成高分子で片面または両面をラミネートされた支持体として用いることもできる。

この他に、特開昭62-253159号（29）～（31）頁に記載の支持体を用いることができる。

これらの支持体の表面に親水性バインダーとアルミナゾルや酸化スズのような半導性金属酸化物、カーボンプラックその他の帯電防止剤を塗布してもよい。

感光材料に画像を露光し記録する方法としては、例えばカメラなどを用いて風景や人物などを直接撮影する方法、プリンターや引伸機などを用いてリバーサルフィルムやネガフィルムを通して露光する方法、複写機の露光装置などを用いて、原画をスリットなどを通して走査露光する方法、画像情報を電気信号を経由して発光ダイオード、各種レーザーなどを発光させ露光する方法、画像情報をCRT、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネ

ンセンスディスプレイ、プラズマディスプレイなどの画像表示装置に出力し、直接または光学系を介して露光する方法などがある。

感光材料へ画像を記録する光源としては、上記のように、自然光、タンクステンランプ、発光ダイオード、レーザー光源、CRT光源などの米国特許第4,500,626号第56回記載の光源を用いることができる。

また、非線形光学材料とレーザー光等のコヒーレントな光源を組み合わせた波長変換装置を用いて画像露光することもできる。ここで非線形光学材料とは、レーザー光のような強い光電界をあえたときに現れる分極と電界との間の非線形性を発現可能な材料であり、ニオブ酸リチウム、リンド二水素カリウム（KDP）、沃素酸リチウム、BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などに代表される無機化合物や、尿素誘導体、ニトロアニリン誘導体、例えば3-メチル-4-ニトロピリジン-N-オキシド（PO-M）のようなニトロピリジン-N-オキシド誘導体、特開昭61-53462号、同62-210

432号に記載の化合物が好ましく用いられる。波長変換素子の形態としては、単結晶光導波路型、ファイバー型等が知られておりそのいずれもが有用である。

また、前記の画像情報は、ビデオカメラ、電子スチリルカメラ等から得られる画像信号、日本テレビジョン信号規格(NTSC)に代表されるテレビ信号、原画をスキャナーなど多段の色素に分割して得た画像信号、CG、CADで代表されるコンピューターを用いて作成された画像信号を利用できる。

感光材料及び／又は色素固定材料は、加热現像もしくは色素の拡散転写のための加热手段としての導電性の発熱体層を有する形態であつてもよい。この場合の透明または不透明の発熱要素には、特開昭61-145544号明細書等に記載のものを利用できる。なおこれらの導電層は帯電防止層としても機能する。

熱現像工程での加热温度は、約50℃～約25℃で現像可能であるが、特に約80℃～約180

℃が有用である。色素の拡散転写工程は熱現像と同時にあってもよいし、熱現像工程終了後に行つてもよい。後者の場合、転写工程での加热温度は、熱現像工程における温度から室温の範囲で転写可能であるが、特に50℃以上で熱現像工程における温度よりも約10℃低い温度までがより好ましい。

色素の移動は熱のみによつても生じるが、色素移動を促進するために溶媒を用いてもよい。

また、特開昭59-218443号、同61-238056号等に詳述されるように、少量の溶媒(特に水)の存在下で加热して現像と転写を同時または連続して行う方法も有用である。この方式においては、加热温度は50℃以上で溶媒の沸点以下が好ましい、例えば溶媒が水の場合は50℃以上100℃以下が望ましい。

現像の促進および／または拡散性色素の色素固定層への移動のために用いる溶媒の例としては、水または無機のアルカリ金属塩や有機の塩基を含む塩基性の水溶液(これらの塩基としては画像形

成促進剤の項で記載したものが用いられる)を挙げることができる。また、低沸点溶媒、または低沸点溶媒と水もしくは塩基性の水溶液との混合溶液なども使用することができる。また界面活性剤、カブリ防止剤、難溶性金属塩と錯形成化合物等を溶媒中に含ませてもよい。

これらの溶媒は、色素固定材料、感光材料またはその両者に付与する方法で用いることができる。その使用量は全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量以下(特に全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量から全塗布膜の重量を差引いた量以下)という少量でよい。

感光層または色素固定層に溶媒を付与する方法としては、例えば、特開昭61-147244号(26)頁に記載の方法がある。また、溶剤をマイクロカプセルに閉じ込めるなどの形で予め感光材料もしくは色素固定材料またはその両者に内蔵させて用いることもできる。

また色素移動を促進するために、常温では固体であり高溫では溶解する親水性熱溶剤を感光材料

または色素固定材料に内蔵させる方式も採用できる。親水性熱溶剤は感光材料、色素固定材料のいずれに内蔵させてもよく、両方に内蔵させてもよい。また内蔵させる層も乳剤層、中間層、保護層、色素固定層いずれでもよいが、色素固定層および／またはその隣接層に内蔵させるのが好ましい。

親水性熱溶剤の例としては、尿素類、ビリジン類、アミド類、スルホンアミド類、イミド類、アルニール類、オキシム類その他の複素環類がある。

また、色素移動を促進するために、高沸点有機溶剤を感光材料及び／又は色素固定材料に含有させておいてもよい。

現像および／または転写工程における加热方法としては、加热されたブロックやプレートに接触させたり、熱板、ホットプレッサー、熱ローラー、ハロゲンランプヒーター、赤外および遠赤外ランプヒーターなどに接触させたり、高温の雰囲気中を通過させるなどがある。

感光材料と色素固定材料とを重ね合わせ、密着させる時の圧力条件や圧力を加える方法は特開昭

61-147244号(27)頁に記載の方法が適用できる。

本発明の写真要素の処理には種々の熱現像装置のいずれもが使用できる。例えば、特開昭59-75347号、同59-177547号、同59-181353号、同60-18951号、特開昭62-35944号等に記載されている装置などが好ましく使用される。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例によつて具体的に説明する。

#### <実施例1>

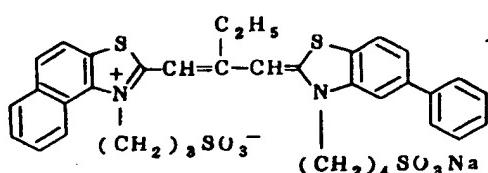
第1層用の乳剤(Ⅰ)の作り方について述べる。良く攪拌しているゼラチン水溶液(水800ml中にゼラチン20g、臭化カリウム1g、および $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  0.5gを加えて50°Cに保溫したもの)に下記(Ⅰ)液と(Ⅱ)液と(Ⅲ)液を同時に30分間にわたつて等流量で添加した。このようにして平均粒子サイズ0.42μの色素を吸着させた単分散臭化銀乳剤を調

製した。

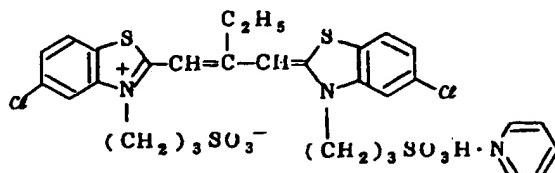
水洗、脱塩後、石灰処理オセインゼラチン20gを加え、pHを6.4、pAgを7.2に調整した後、60°Cに保溫し、チオ硫酸ナトリウム9g、塩化銀0.01%水溶液6ml、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザイレンデン100mgを加え、45分間化学増感を行つた。乳剤の収量は635gであつた。

	I 液 (水を加えて全体で450ml)	II 液 (水を加えて全体で400ml)	III 液 (メタノールを加えて全体で60ml)
$\text{AgNO}_3$	100g	-	-
KBr	-	70g	-
色素(a)	-	-	40mg
色素(b)	-	-	80mg

色素(a)



色素(b)



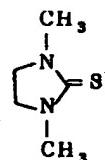
次に第3層用の乳剤(Ⅱ)について述べる。

良く攪拌されている水溶液(水730ml中にゼラチン20g、臭化カリウム0.30g、塩化ナトリウム6gおよび下記薬品A 0.015gを加えて60.0°Cに保溫したもの)に下記(Ⅰ)液と(Ⅱ)液を同時に60分間にわたつて等流量で

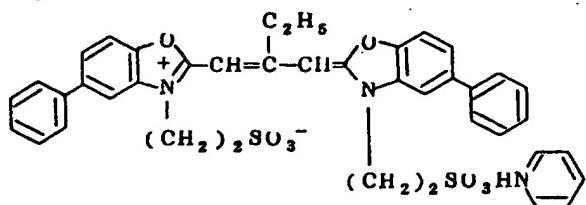
添加した。(Ⅰ)液添加終了後、下記増感色素のメタノール溶液(Ⅲ)液を添加した。このようにして平均粒子サイズ0.42μの色素を吸着した単分散立方体乳剤を調製した。

水洗、脱塩後、ゼラチン20gを加え、pHを6.4、pAgを7.2に調整したのち、60.0°Cで化学増感を行つた。この時用いた薬品は、トリエチルチオ尿素1.6gと4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザイレンデン100mgで熟成時間は55分間であつた。また、この乳剤の収量は635gであつた。

#### (薬品 A)



(増感色素C)



	I 液 (水を加えて全体で400ml)	II 液 (水を加えて全体で400ml)	III 液 (メタノールを加えて全体で77ml)
AgNO <sub>3</sub>	100.09	—	—
KBr	—	56.09	—
NaCl	—	7.29	—
色素C	—	—	0.23mg

次に第5専用の乳剤(Ⅲ)の作り方について述べる。

良く搅拌しているゼラチン水溶液(水600ml

中にセラテン30g、臭化カリウム3g、およびHO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH 0.5gを加えて65°Cに保温したもの)に下記(Ⅰ)液と(Ⅱ)液を同時に20分間かけて添加した。その後さらに下記(Ⅲ)液と(Ⅳ)液を同時に30分間かけて添加した。水洗、脱塩石灰処理オセインゼラテン20gを加えpHを6.2、pAgを8.5に調整した後、チオ硫酸ナトリウムと塩化金酸と4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加えて最適に化学増感した。このようにして平均粒子サイズ0.50μmの単分散平面体臭化銀乳剤(15)600gを得た。

	I 液 (水を加えて200ml)	II 液 (水を加えて200ml)	III 液 (水を加えて400ml)	IV 液 (水を加えて400ml)
AgNO <sub>3</sub> (g)	30	—	70	—
KBr(g)	—	19	—	49
KI(g)	—	1.5	—	—

次に色素供与性物質のゼラチン分散物の作り方について述べる。イエローの色素供与性物質(1)を20g、電子供与体(ED-9)を13.6g、トリシクロヘキシルフオスフェートを10g秤量し、酢酸エチル57mlを加え、約60°Cに加熱溶解させ、均一な溶液とした。この溶液と石灰処理ゼラチンの10%溶液110g、水6.5mlおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.7gとを搅拌混合した後、ホモジナイザーで10分間10000r.p.mで分散した。この分散液をイエローの色素供与性物質の分散物といふ。

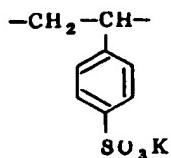
マゼンタおよびシアンの色素供与性物質の分散物はイエローの色素供与性物質の分散物と同様に、マゼンタの色素供与性物質(2)またはシアンの色素供与性物質(16)を使って作つた。

これらにより、表1に示す多層構成のカラー感光材料101を作つた。

&lt;表ノ&gt;

用ナシバー	層名	感加物	感加量( $\text{g}/\text{m}^2$ )	層ナシバー	層名	感加量( $\text{g}/\text{m}^2$ )	
第3層	赤色光 感光層	マゼンタ色素供与性物質(2)* 高沸点有機樹脂( / )*	0 . 3 . 2 0 . 1 . 6	第6層	保護層	セラタン Zn(OH) <sub>2</sub>	0 . 9 . 2 0 . 4 . 4
		電子供与体(ED-2)	0 . 1 . 2			マット剤(シリカ)	0 . 0 . 3
		界面活性剤(3)*	0 . 0 . 3			水溶性ポリマー( / )*	0 . 0 . 3
		電子伝導剤( X-2 )	0 . 0 . 4			界面活性剤( / )*	0 . 0 . 6
		硬調剤( / )*	0 . 0 . 0 . 3			界面活性剤( 2 )*	0 . 1 . 3
		水溶性ポリマー( / )*	0 . 0 . 1			セラミド( / )*	0 . 0 . 1
第2層	中間層	セラタン マット剤(シリカ) Zn(OH) <sub>2</sub>	0 . 7 . 9 0 . 0 . 0 . 8 0 . 4 . 4	第3層	青色光 感光層	乳剤( 1 ) セラチン	0 . 3 . 3 0 . 4 . 6
		界面活性剤( / )*	0 . 0 . 5			増感色素( d )	2 . 5 . 0 × 10 <sup>-3</sup>
		界面活性剤( 4 )*	0 . 1 . 0			カブリ防止剤( / )*	3 . 0 . 0 × 10 <sup>-4</sup>
		水溶性ポリマー( / )*	0 . 0 . 3			イエロー色素供与性物質( / )	0 . 4 . 1
		硬調剤( / )*	0 . 0 . 0 . 9			高沸点有機樹脂( / )*	0 . 2 . 1
		界面活性剤( 3 )*	0 . 2 . 1			電子供与体( ED-2 )	0 . 2 . 7
		電子伝導剤( X-2 )	0 . 3 . 0			界面活性剤( / )*	0 . 0 . 3
		セラミド( / )*	6 . 4 × 10 <sup>-4</sup>			水溶性ポリマー( / )*	0 . 0 . 1
第1層	赤色光 感光層	乳剤( 1 ) セラチン カブリ防止剤( 2 )*	0 . 2 . 1 0 . 3 . 0 0 . 2 . 5	第4層	中間層	セラタン 界面活性剤( / )*	0 . 7 . 0 0 . 0 . 3
		シアノ色素供与性物質( 9 )				界面活性剤( 3 )*	0 . 0 . 1
		高沸点有機樹脂( / )*				界面活性剤( 4 )*	0 . 0 . 6
		電子供与体( ED-2 )				水溶性ポリマー( / )*	0 . 0 . 2
		界面活性剤( 3 )*				益元剤( / )*	0 . 1 . 9
		電子伝導剤( X-2 )				ポリマー( / )*	0 . 0 . 9
		硬調剤( / )*				セラミド( / )*	0 . 0 . 0 . 8
		水溶性ポリマー( / )*				乳剤( 1 )	0 . 2 . 1
		支持体(ポリエチレンテフロン:厚さ100μ)				セラタン	0 . 3 . 0
バック層	カーボンブラック ポリエスチル ポリ塩化ビニル		0 . 4 . 4 0 . 3 . 0 0 . 3 . 0	第3層	緑色光 感光層	カブリ防止剤( 2 )*	6 . 4 × 10 <sup>-4</sup>

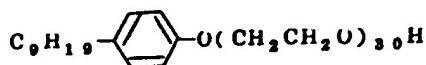
## 水溶性ポリマー(1)\*



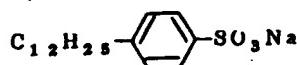
## 界面活性剤(1)\*

エーロゾルOT

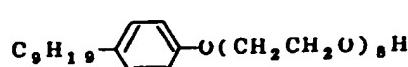
## 界面活性剤(2)\*



## 界面活性剤(3)\*



## 界面活性剤(4)\*



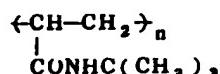
## 硬膜剤(1)\*

/, 2-ビス(ビニルスルフォニルアセトアミド)エタン

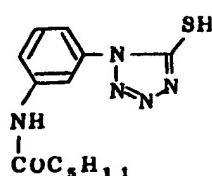
## 高沸点有機溶媒(1)\*

トリクロヘキシルフオスフェート

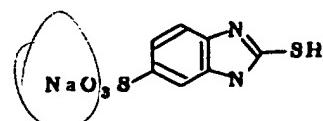
## ポリマー(1)\*



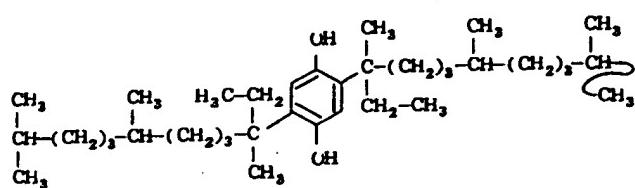
## カブリ防止剤(1)\*



## カブリ防止剤(2)\*



## 還元剤(1)\*



次に色素固定材料の作り方について述べる。

ポリエチレンでラミネートした紙支持体上に次

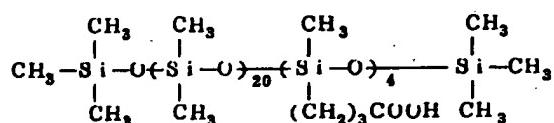
表の構成で塗布し色素固定材料R-1を作つた。

表2 色素固定材料R-1の構成

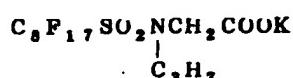
層ナンバー	添 加 物	添 加 量 (g/m <sup>2</sup> )
第3層	セラチン	0.05
	マフト剤(シリカ)	0.02
	シリコーンオイル*1	0.04
	界面活性剤*2	0.001
	*3	0.02
	*4	0.10

層ナンバー	添 加 物	添 加 量 (g/m <sup>2</sup> )
第2層	ピコリン酸グアニジン	0.45
	ポリマー*3	0.24
	媒染剤*6	2.35
	ポリマー*7	0.60
	ゼラチン	1.40
	ポリマー*5	0.21
	高沸点溶媒*6	1.40
第1層	ピコリン酸グアニジン	1.80
	界面活性剤*2	0.02
	ゼラチン	0.45
	界面活性剤*4	0.01
	ポリマー*5	0.04
バック	硬膜剤*7	0.30
	ポリエチレンでラミネートした紙支持体 (厚み170μ)	
	セラチン	3.25
第1層	硬膜剤*9	0.25

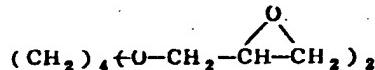
層ナンバー	添加物	添加量 (g/m <sup>2</sup> )
第2層	セラテン	0.44
	シリコーンオイル <sup>*1</sup>	0.08
	界面活性剤 <sup>*5</sup>	0.002
	マット剤 <sup>*10</sup>	0.09

シリコーンオイル<sup>\*1</sup>界面活性剤<sup>\*2</sup>

エアロゾルUT

<sup>\*3</sup>高沸点有機溶媒<sup>\*8</sup>

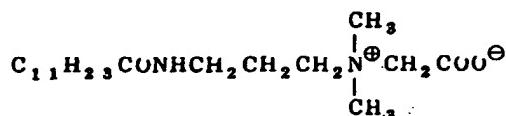
レオフォスター(味の素精製)

硬膜剤<sup>\*9</sup>マット剤<sup>\*10</sup>

ベンゾグアニン樹脂

(平均粒径1.5μ)

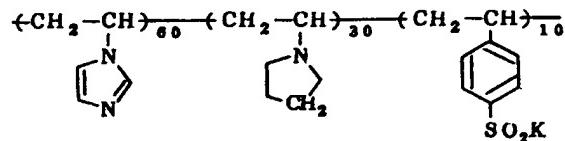
次に(表2)に示すように、化合物例中の化合物AS-1、12、4、17を添加するか前記の電子伝達剤(X-3)を增量した以外は、感光材料101と全く同じ組成の熱現像感光材料102～108をそれぞれ作成した。

界面活性剤<sup>\*4</sup>界面活性剤<sup>\*5</sup>ポリマー<sup>\*6</sup>

ビニルアルコールアクリル酸ナトリウム  
共重合体(75/25モル比)

<sup>\*7</sup>

デキストラン(分子量7万)

媒染剤<sup>\*8</sup>

(表2)

感光材料 No.	添加物	添加層	各層添加量 (g/m <sup>2</sup> )
102	AS-1	1, 3, 5	0.03
103	AS-1	2, 4	0.05
104	AS-12	1, 3, 5	0.065
105	AS-12	2, 4	0.10
106	AS-4	1, 3, 5	0.035
107	AS-17	1, 3, 5	0.055
108	電子伝達剤 (X-3)	1, 3, 5	0.02

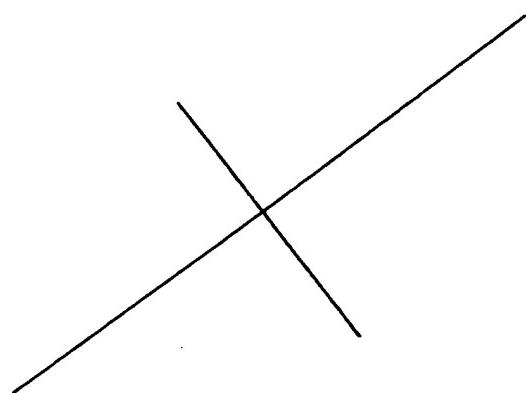
上記多層構成のカラー感光材料にタンクスステン電球を用い、連続的に濃度が変化しているB、G、R及びグレーの色分解フィルターを通して500ルクスで1/10秒間露光した。

この露光済みの感光材料を線速20mm/secで送りながら、その乳剝面に1.5g/m<sup>2</sup>の水をワイヤーバーで供給し、その後直ちに受像材料と

裏面が接するように重ね合わせた。

吸水した膜の温度が約5°Cとなるように温度調節したヒートローラーを用い、15秒間加熱した。次に受像材料からひきはがすと、受像材料上にB、G、Rおよびグレーの色分解フィルターに対応してブルー、グリーン、レッド、グレーの鮮明な像がムラなく得られた。

グレー部の最高濃度(D<sub>max</sub>)、最低濃度(D<sub>min</sub>)を、シアン、マゼンタ、イエローの各色について測定した。結果を〔表3〕に示す。



〔表3〕に示すように、本発明の化合物を使用した感光材料102～107では色像のステインが低下した。また、本発明の一式式(1)以外の還元剤を加えた(すなわち電子伝達剤(X-2)を增量した)感光材料108は色像ステインの低下効果が小さく、またD<sub>max</sub>も大きく低下させてしまう。

#### <実施例2>

実施例1のカラー感光材料101と同じ乳剤、色素供与性物質、電子供与体、電子伝達剤を用いて表に示す構成の多層構成のカラー感光材料201を作つた。〔表4〕

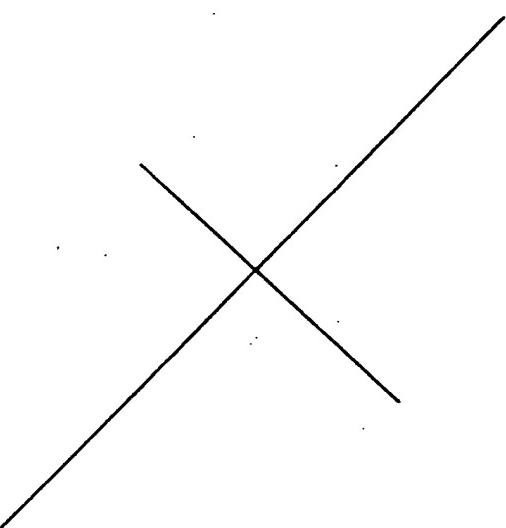
なお特記しない限り添加剤は感光材料101と同じものを使用した。

なお有機銀塩乳剤は以下のようにして調整した。セラチン30gと4-アセチルアミノフェニルプロピオール酸5.9gを0.1%水酸化ナトリウム水溶液1000mlとエタノール200mlに溶解した。この溶液を40°Cに保ち攪拌した。この溶液に硝酸銀4.5gを水200mlに溶解した

D <sub>max</sub>	シアン			マゼンタ			イエロー		
	一回り マゼンタ	一回り シアン	一回り イエロー	一回り マゼンタ	一回り シアン	一回り イエロー	一回り マゼンタ	一回り シアン	一回り イエロー
D <sub>min</sub>	0.17	0.18	0.19	0.13	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13
101	2.06	2.07	2.05	2.03	2.03	2.03	2.02	2.02	2.02
102	2.20	2.09	2.20	2.19	2.19	2.19	2.18	2.18	2.18
103	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11
104	2.17	2.09	2.17	2.17	2.17	2.17	2.17	2.17	2.17
105	2.07	2.07	2.07	2.05	2.05	2.05	2.04	2.04	2.04
106	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11
107	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10
108	2.05	2.05	2.05	2.05	2.05	2.05	2.05	2.05	2.05

液を5分間で加えた。次いで沈降法により過剰の塩を除去した。その後pHを6.3に合わせ収量300gの有機銀塩分散物を得た。

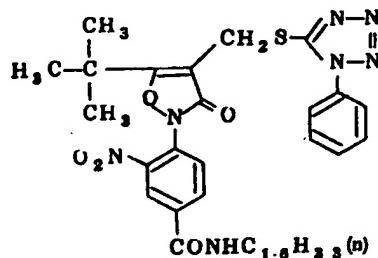
また下記構造のカブリ防止剤前駆体(1)<sup>\*1</sup>を色素供与性物質に対し、0.2倍モル加え、色素供与性物質、電子供与体と共に実施例1の方法でオイル分散して使用した。



(表4)

層ナンバー	層名	添加物	添加量( $\text{g}/\text{m}^2$ )	層名	添加物	添加量( $\text{g}/\text{m}^2$ )	
第3層	緑色光 感光層	カブリ防止剤前躯体(／)＊ マゼンタ色収光性樹脂(／)＊ 高沸点有機樹脂(／)＊ 電子供与体(ED-／-2) 界面活性剤(／)＊ 電子伝導剤(／-J) 触媒剤(／)＊ 塗基プレカーラー(／)＊ 水溶性ポリマー(／)＊	0.04 0.37 0.55 0.20 0.04 0.04 0.01 0.01 0.25 0.02	第6層 保護層	保護層 セラチン	セラチン マジト剤(シリカ)	
第2層	中間層	ゼラチン 塗元剤(／)＊ 界面活性剤(／)＊ 界面活性剤(／)＊ 水溶性ポリマー(／)＊ 塗基プレカーラー(／)＊ 硬膜剤(／)＊	0.50 0.24 0.06 0.10 0.03 0.25 0.01	ゼラチン カブリ防止剤前躯体(／)＊ イエロー色収光性樹脂(／)＊ 高沸点有機樹脂(／)＊ 電子供与体(ED-／-2) 界面活性剤(／)＊ 電子伝導剤(／-J) 触媒剤(／)＊ 塗基プレカーラー(／)＊ 水溶性ポリマー(／)＊	セラチン カブリ防止剤前躯体(／)＊ イエロー色収光性樹脂(／)＊ 高沸点有機樹脂(／)＊ 電子供与体(ED-／-2) 界面活性剤(／)＊ 電子伝導剤(／-J) 触媒剤(／)＊ 塗基プレカーラー(／)＊ 水溶性ポリマー(／)＊	0.00 0.07 0.50 0.75 0.35 0.05 0.20 0.01	
第1層	赤色光 感光層	乳剤(1) 有機酸塗乳剤 増感色葉(／)＊ セラチン カブリ防止剤前躯体(／)＊ 触媒剤(／)＊ 塗基プレカーラー(／)＊ シアン色収光性樹脂(／)＊ 高沸点有機樹脂(／)＊ 電子供与体(ED-／-2) 界面活性剤(／)＊ 電子伝導剤(／-J) 触媒剤(／)＊ 水溶性ポリマー(／)＊ 支持体(カリエテレンチレングリート;厚さ100μ)	0.20 0.30 1.07X10-3 0.65 0.04 0.16 0.25 0.40 0.20 0.04 0.04 0.01 0.02	第5層 中間層	中間層 セラチン 還元剤(／)＊ 界面活性剤(／)＊ 界面活性剤(／)＊ 水溶性ポリマー(／)＊ 硬膜剤(／)＊ 塗基プレカーラー(／)＊	セラチン マジト剤(シリカ) 界面活性剤(／)＊ 界面活性剤(／)＊ 水溶性ポリマー(／)＊ 硬膜剤(／)＊ 塗基プレカーラー(／)＊	0.75 0.44 0.02 0.02 0.02 0.01 0.35 0.20 0.04 0.04 0.01 0.02
	バック層	カーボンブラック ポリエステル ポリ塩化ビニル	0.44 0.30 0.30	第3層	緑色光 感光層	乳剤(1) 有機酸塗乳剤 セラチン	0.20 0.30 0.65

## カブリ防止剤前躯体(1) \*



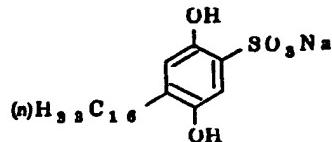
### 热溶剂(1)\*

## ベンゼンスルホンアミド

## 塩基プレカーサー(1)\*

4-クロルフェニルスルホニル酢酸グアニジン

還元劑(2) \*



次に色素固定材料(ルーエ)の作り方について述べる。

ボリ(アクリル酸メチル- $\alpha$ -N,N,N-ト  
リメチル-N-ビニルベンジルアンモニウムクロ  
ライド)(アクリル酸メチルとビニルベンジルア  
ンモニウムクロライドの比率は1:1)109を  
300mLの水に溶解し、10%石灰処理ゼラチン  
100gと均一に混合した。この混合液に硬膜剤  
を加え二酸化チタンを分散したポリエチレンでラ  
ミネートした紙支持体上に90μmのウエット膜  
厚に均一に塗布した。この試料を乾燥後、媒染層  
を有する色素固定材料(R-2)として用いる。

感光材料 201 に、〔表 5〕に示すように本発明の化合物を添加した以外は、感光材料 201 と全く同じ組成の感光材料 202-207 をそれぞれ作成した。

〔表5〕

感光材料 #	添加物	添加量	各层添加量 (g/m <sup>2</sup> )
202	AS-1	1, 3, 5	0.03
203	AS-1	2, 4	0.05
204	AS-1/2	1, 3, 5	0.065
205	AS-1/2	2, 4	0.10
206	AS-4	1, 3, 5	0.035
207	AS-1/7	1, 3, 5	0.035

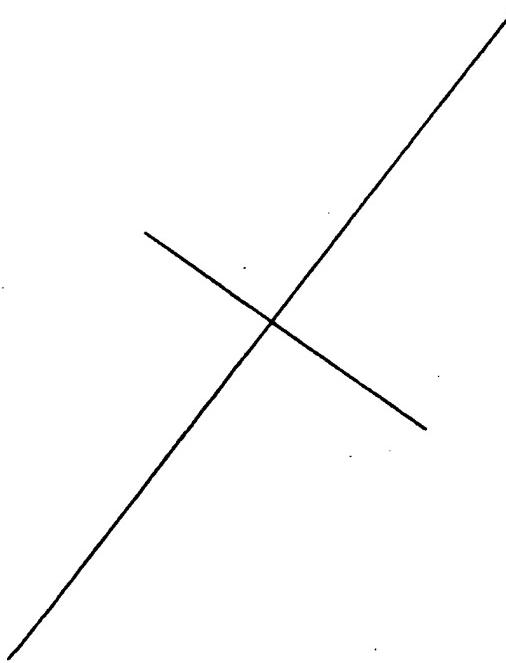
実施例1と同様に感光材料を露光した後、 $40^{\circ}\text{C}$ に加熱したヒートブロック上で30秒間均一に加熱した。

色素固定材料( R-2 )の裏面側に / m<sup>2</sup> 当り  
20 ml の水を供給した後、加熱処理の終つた上記  
感光材料をそれぞれ裏面が接するように固定材料  
と重ね合せた。

その後 $80^{\circ}\text{C}$ に加熱したラミネーターに複速 $12\text{ mm/sec}$ で通したのち両材料をひきはがすといずれの感光材料も色素固定材料上にS/N

の良好なポジ画像を得た。

グレー部のシアン、マゼンタ、イエロー各色の  
 $D_{max}$ 、 $D_{min}$ を測定した結果を(表6)に  
 示す。



屈光材料	Dmax				Dmin		
	シアン	マゼンタ	イエロー	シアン	マゼンタ	イエロー	シアン
201	2.15	2.21	2.10	0.22	0.23	0.24	0.24
202	2.13	2.20	2.09	0.17	0.15	0.16	0.16
203	2.16	2.32	2.10	0.16	0.15	0.15	0.15
204	2.15	2.17	2.08	0.16	0.16	0.15	0.15
205	2.16	2.21	2.09	0.17	0.15	0.15	0.15
206	2.14	2.19	2.09	0.16	0.16	0.16	0.16
207	2.17	2.18	2.11	0.16	0.15	0.15	0.15

・感光材料 20% に対し、本発明における化合物を添加した 20.2~20.7 ではいずれもステインが低下していることがわかる。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

## 手 紹 補 正 書

昭和 63 年 12 月 23 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和63年特願第200604号  
2. 発明の名称 热現像カラー感光材料

## 事件との関係

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名称(520)富士写真フィルム株式会社  
代表者 大西 實

連絡先 TEL 06 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社  
電話(406) 2537

方  
式

精本

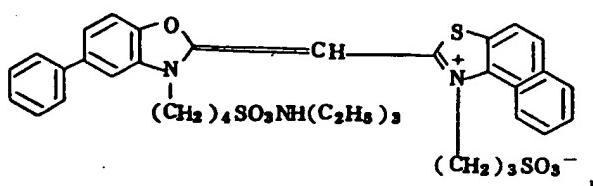
#### 4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 5. 稽正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

- 1) 第3頁 / 3行目の  
「カラープリント」を  
「カラープリント」

と補正する。  
2) 第88頁最終行目の後に  
「増感色素(d)



を挿入する。

## 手続補正書(方式)

3) 第101頁表中の

「増感色素(1)\* $1.07 \times 10^{-3}$ 」

を削除する。

以上

昭和63年12月19日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和63年特願第200604号

2. 発明の名称 热現像カラー感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社

電話 (406) 2537



方式 (株) 東京支店

## 4. 補正命令の日付

昭和63年11月29日(発送日)

5. 補正の対象 明細書第19~35、37~  
41、49~78頁

## 6. 補正の内容

別紙の通り。

剤はハロゲン化銀乳剤層に存在するのが好ましい。本発明ではこのような感光層を少なくとも2組用いる。通常フルカラーを再現するためには、互いに感色性の異なる感光層を3組設ける。例えば青感層、緑感層、赤感層の3組の組み合わせ、緑感層、赤感層、赤外感光層の3組の組み合わせなどがある。各感色層は通常型のカラー感光材料で知られている種々の配列順序を取ることができる。また、これらの各感色層は必要に応じて2層以上に分割してもよい。

次に本発明で用いる被還元性の色素供与性化合物について説明する。

本発明で用いる被還元性色素供与性化合物は、好ましくは下記一般式[C-1]で表される化合物である。

P W R - (T i m e)<sub>n</sub> - D y e

一般式[C-1]

式中、P W R は還元されることによって  
- (T i m e)<sub>n</sub> - D y e を放出する基を表す。

T i m e は P W R から - (T i m e)<sub>n</sub> - D y e

として放出されたのち後続する反応を介して Dye を放出する基を表す。

t は 0 または 1 の整数を表す。

Dye は色素またはその前駆体を表す。

最初に PWR について詳しく説明する。

PWR は米国特許 4, 139, 389 号、あるいは米国特許 4, 139, 379 号、同 4, 564, 577 号、特開昭 59-185333 号、同 57-84453 号に開示されたように還元された後に分子内の求核置換反応によって写真用試薬を放出する化合物における電子受容性中心と分子内求核置換反応中心を含む部分に相当するものであっても良いし、米国特許 4, 232, 107 号、特開昭 59-101649 号、リサーチディスクロージャー (1984) N、24025 号あるいは特開昭 61-88257 号に開示されたごとく、還元された後に分子内に電子移動反応による写真用試薬を脱離させる化合物における電子受容性のキノノイド中心及びそれと写真用試薬を結びついている炭素原子を含む部分に相当するものであつ

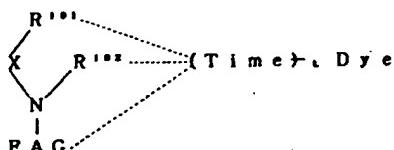
ても良い。また特開昭 56-142530 号、米国特許 4, 343, 893 号、同 4, 619, 884 号、に開示されたような還元後に一重結合が開裂し写真用試薬を放出する化合物中の電子吸引基で置換されたアリール基及びそれと写真用試薬を連結する原子（硫黄原子または炭素原子または窒素原子）を含む部分に相当するものであっても良い。また米国特許 4, 450, 223 号に開示されているような、電子受容後に写真用試薬を放出するニトロ化合物中のニトロ基及びそれと写真用試薬を連結する炭素原子を含む部分に相当するものであってもよいし、米国特許 4, 609, 610 号に記載された電子受容後に写真用試薬をベータ脱離するジニトロ化合物中のジミナルジニトロ部分およびそれを写真用試薬と連結する炭素原子を含む部分に相当するものであっても良い。

また、特願昭 62-106885 号に記された一分子内に  $\text{SO}_2 - \text{X}$  ( $\text{X}$  は酸素、硫黄、窒素のいずれかを表す) と電子吸引性基を有する化合物、特願昭 62-106895 号に記された一分

子内に  $\text{PO}-\text{X}$  結合 ( $\text{X}$  は上記と同義) と電子吸引性基を有する化合物、特願昭 62-106887 号に記された一分子内に  $\text{C}-\text{X}'$  結合 ( $\text{X}'$  は  $\text{X}$  と同義かまたは  $-\text{SO}_2-$  を表す) と電子吸引性基を有する化合物が挙げられる。

本発明の目的をより十分に達成するためには一般式 [C-I] の化合物の化合物の中でも一般式 [C-II] で表されるものが好ましい。

一般式 [C-II]



(Time)、Dye は  $\text{R}^{101}$ 、 $\text{R}^{102}$  あるいは EAG の少なくとも一つと結合する。

一般式 [C-II] の PWR に相当する部分について説明する。

X は酸素原子 ( $-O-$ )、硫黄原子 ( $-S-$ )、窒素原子を含む基 ( $-N(\text{R}^{103})-$ ) を表す。

$\text{R}^{101}$ 、 $\text{R}^{102}$  および  $\text{R}^{103}$  は水素原子以外の

基、または単なる結合を表す。

$\text{R}^{101}$ 、 $\text{R}^{102}$ 、及び  $\text{R}^{103}$  で表わされる水素原子以外の基としてはアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあり、これらは置換基を有してもよい。

$\text{R}^{101}$  及び  $\text{R}^{103}$  は置換あるいは無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基などが好ましい。 $\text{R}^{101}$ 、および  $\text{R}^{103}$  の炭素数は 1~40 が好ましい。

$\text{R}^{102}$  は置換あるいは無置換のアシル基、スルホニル基が好ましい。例としては  $\text{R}^{101}$ 、 $\text{R}^{103}$  の時に述べたアシル基、スルホニル基と同様である。炭素数は 1~40 が好ましい。

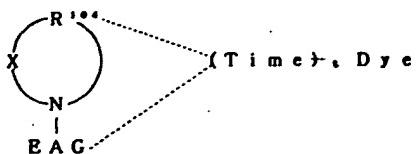
$\text{R}^{101}$ 、 $\text{R}^{102}$  及び  $\text{R}^{103}$  は互いに結合して五ないし八員の環を形成しても良い。

X としては酸素が特に好ましい。

EAG については後述する。

さらに本発明の目的を達成するためには一般式(C II)で表される化合物の中でも一般式(C III)で表されるものが好ましい。

## 一般式(C III)

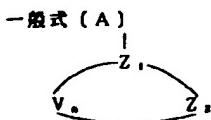


(Time) →, Dye は  $R^{1+4}$  、 EAG の少なくとも一方に結合する。

X は前記と同じ意味を表す。

$R^{1+4}$  は X 、窒素原子と結合し、窒素原子を含めて五ないし八員の单環あるいは複環の複素環を形成する原子群を表す。

EAG は、還元性物質から電子を受け取る基を表し、窒素原子に結合する。EAGとしては次の一般式(A)で表される基が好ましい。



一般式(A)において、

$Z_1$  は  $-C-Sub$  あるいは  $-N-$  を表す。

$V_n$  は  $Z_1$  、  $Z_2$  とともに三ないし八員の芳香族を形成する原子団を表し  $n$  は三から八の整数を表す。

$V_n : -Z_1 -$  、  $V_n : -Z_2 -Z_1 -$  、  $V_n : -Z_2 -Z_1 -Z_2 -$  、  $V_n : -Z_2 -Z_1 -Z_2 -Z_1 -$  、  $V_n : -Z_2 -Z_1 -Z_2 -Z_1 -Z_2 -$  、  $V_n : -Z_2 -Z_1 -Z_2 -Z_1 -Z_2 -Z_1 -$  である。

$Z_1 - Z_2$  はそれが  $-C-$  、  $-N-$  、  $-O$  、  $-S-$  、あるいは  $-SO_2-$  を表し、Sub はそれが単なる結合(バイ結合)、水素原子

EAG の具体的な例は欧州特許公開 220746 A 号第 6 ~ 7 頁に記載されている。

Time は窒素-酸素、窒素-酸素あるいは窒素-硫黄結合の開裂をひきがねとして、後続する反応を介して Dye を放出する基を表す。

Time で表される基は種々公知であり、例えば特開昭 61-147244 号(5)頁-(6)頁、同 61-236549 号(3)頁-04 頁、特願昭 61-88625(36)頁-(44)頁に記載の基が挙げられる。

Dye が表わす色素にはアゾ色素、アゾメチソ色素、アントラキノン色素、ナフトキノン色素、スチリル基、ニトロ色素、キノリン色素、カルボニル色素、フタロシアニン色素などがある。なおこれらの色素は現像時に複色可能な一時的に短波化した形で用いることもできる。

具体的には EP 76, 492A 号、特開昭 59-165054 号に開示された Dye が利用できる。

上記一般式(C II)又は(C III)で表わされる

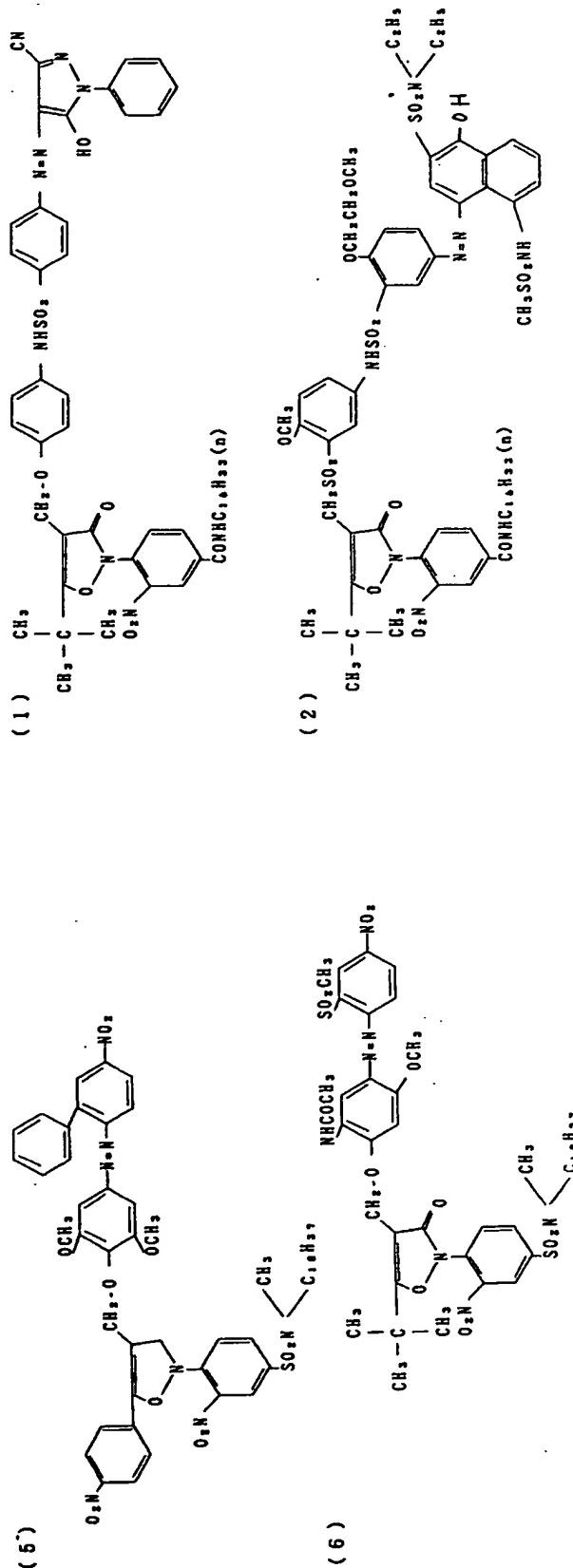
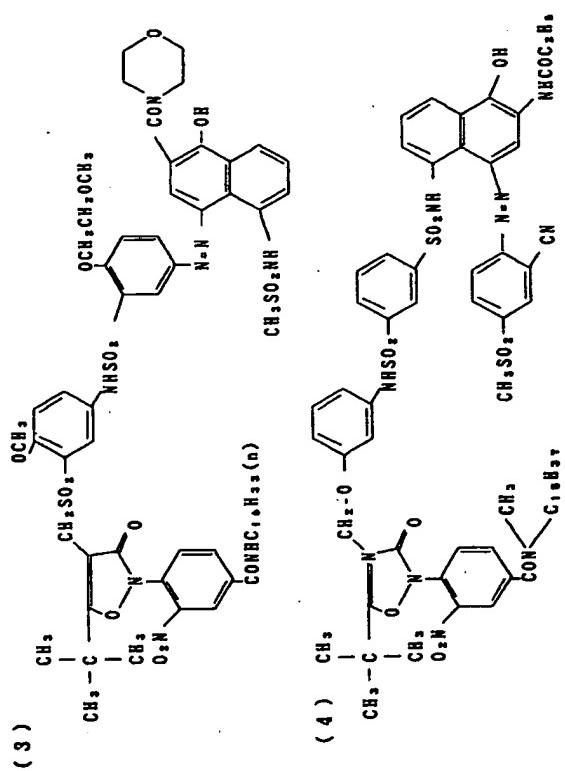
あるいは以下に記した置換基を表す。Sub はそれが同じであっても、またそれが異なっていても良く、またそれ自身互いに結合して三ないし八員の饱和あるいは不饱和の炭素環あるいは複素環を形成してもよい。

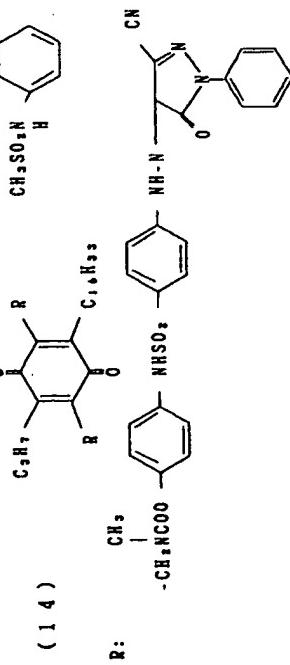
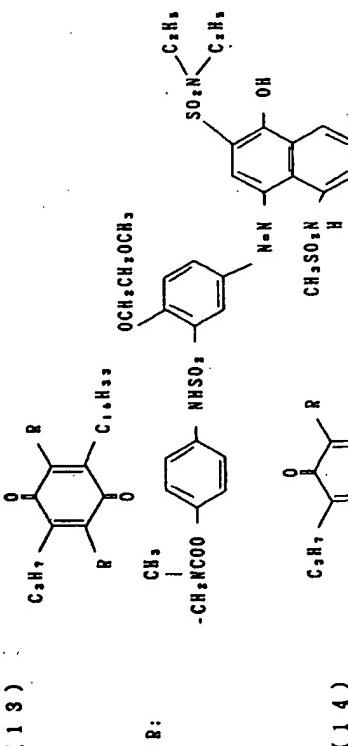
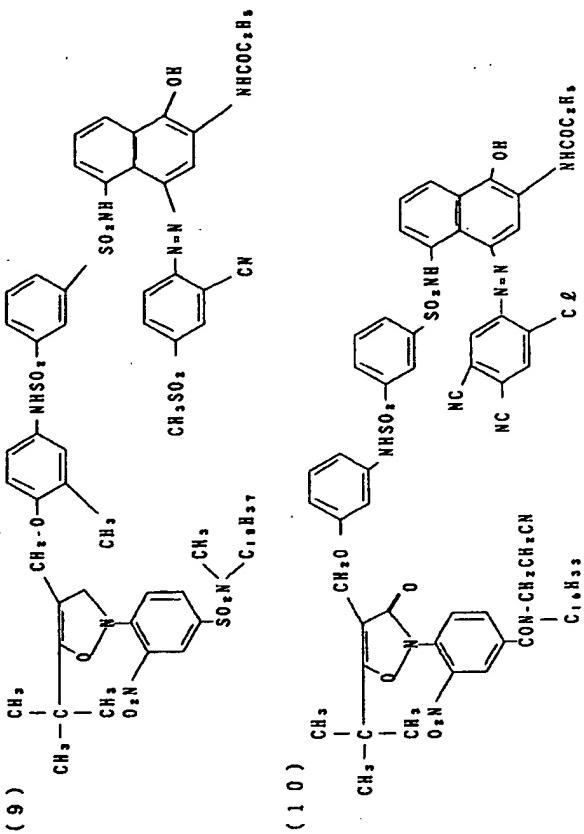
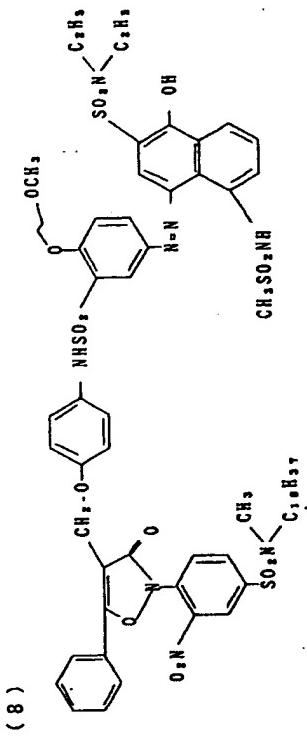
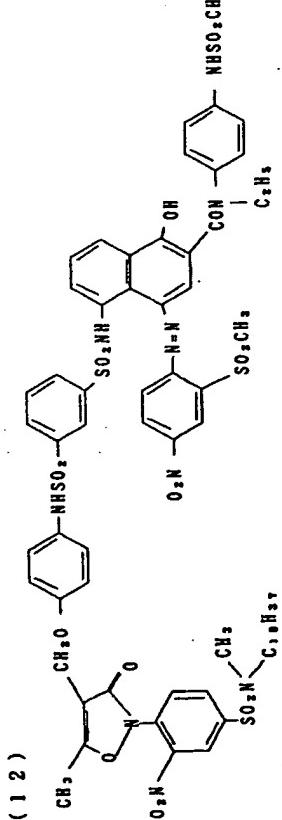
一般式(A)では、置換基のハメット置換基定数シグマバラの総和が +0.50 以上、さらに好ましくは +0.70 以上、最も好ましくは +0.85 以上になるように Sub を選択する。

EAG は、好ましくは、少なくとも一つの電子吸引性基によって置換されたアリール基、あるいは複素環基である。EAG のアリール基あるいは複素環基に結合する置換基は化合物全体の物性を調節するために利用することが出来る。化合物全体の物性の例としては、電子の受け取り易さを調節できる他、例えば水溶性、油溶性、拡散性、昇華性、融点、ゼラチンなどのバインダーに対する分散性、求核性基に対する反応性、親電子性基に対する反応性等を調節するのに利用することが出来る。

化合物はそれ自体写真層中で非移動性であることが必要で、そのために E A G 、 R<sup>101</sup> 、 R<sup>102</sup> 、 R<sup>104</sup> 又は X の位置（特に E A G の位置）に炭素数 8 以上のバラスト基を有していることが望ましい。

以下に本発明に用いる被還元性色素供与性化合物の代表的な具体例を列記するが、本発明はこれらに限られるものではなく、欧州特許公開 220746A2 号、公開特報 87-6199 等に記述されている色素供与性化合物も使用できる。





これらの化合物は、各々前記に引用した特許明細書に記載の方法によって合成することができる。

色素供与性化合物の使用量は、色素の吸光係数にもよるが、0.05～5ミリモル／g、好ましくは0.1～3ミリモル／gの範囲である。色素供与性物質は単独でも2種以上組合わせても使用できる。また、黒色もしくは異なる色相の画像を得るために、特開昭60-162251号記載の如く、例えばシアン、マゼンタ、イエローの各色素供与性物質を少なくとも1種ずつハロゲン化銀を含有する層中または隣接層中に混合して含有させる等、異なる色相を有する可動性色素を放出する色素供与性物質を2種以上混合して使用することもできる。

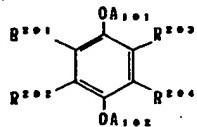
本発明では電子供与体および電子伝達材(ETA)を用いるが、これらの化合物の詳細については欧洲特許公開220746A2号、公開特報87-6199号等に記載されている。特に好ましい電子供与体(又はその前駆体)としては下記一般式[C]または[D]で表わされる化合物である。

ホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ジアルキルホスホリル基、ジアリールホルホリル基、あるいは特開昭59-197037号、同59-20105号に開示された保護基であっても良く、またA<sub>101</sub>、A<sub>102</sub>は可能な場合にはR<sup>201</sup>、R<sup>202</sup>、R<sup>203</sup>およびR<sup>204</sup>と互いに結合して環を形成しても良い。またA<sub>101</sub>、A<sub>102</sub>は共に同じであっても異っていても良い。

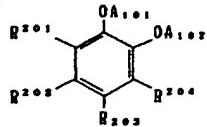
R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup>、R<sup>203</sup>およびR<sup>204</sup>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルホ基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミド基、イミド基、カルボキシル基、スルホンアミド基などを表わす。これらの基は可能ならば置換基を有していてもよい。

但し、R<sup>201</sup>～R<sup>204</sup>の合計の炭素数は8以上である。また、一般式[C]においてはR<sup>201</sup>とR<sup>202</sup>および/またはR<sup>203</sup>とR<sup>204</sup>が、一般式[D]においてはR<sup>201</sup>とR<sup>202</sup>、R<sup>202</sup>とR<sup>203</sup>および/またはR<sup>203</sup>とR<sup>204</sup>が互いに結合して

## 一般式[C]



## 一般式[D]



式中、A<sub>101</sub>およびA<sub>102</sub>はそれぞれ水素原子あるいは求核試薬により脱保護可能なフェノール性水酸基の保護基を表わす。

ここで、求核試薬としては、OH<sup>-</sup>、RO<sup>-</sup>(R:アルキル基、アリール基など)、ヒドロキサム酸アニオン類SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、OHなどのアニオン性試薬や、1または2級のアミン類、ヒドラジン、ヒドロキシリルアミン類、アルコール類、チオール類などの非共有電子対を持つ化合物が挙げられる。

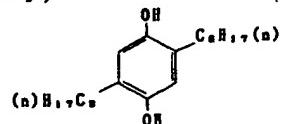
A<sub>101</sub>、A<sub>102</sub>の好ましい例としては水素原子、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスル

飽和あるいは不飽和の環を形成してもよい。

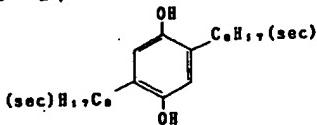
前記一般式[C]または[D]で表わされる電子供与体のなかでR<sup>201</sup>～R<sup>204</sup>のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であるものが好ましい。特に好ましい化合物はR<sup>201</sup>とR<sup>202</sup>の少なくとも一方、およびR<sup>203</sup>とR<sup>204</sup>の少なくとも一方が水素原子以外の置換基であるものである。

電子供与体は複数併用してもよく、また電子供与体とその前駆体を併用してもよい。また電子供与体は本発明の還元性物質と同一の化合物であってもよい。電子供与体の具体例を列挙するがこれらの化合物に限定されるものではない。

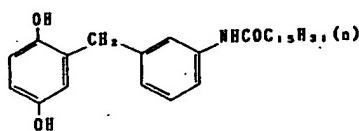
## (ED-1)



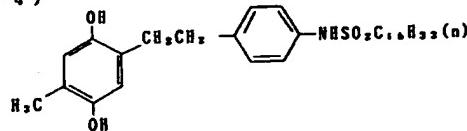
## (ED-2)



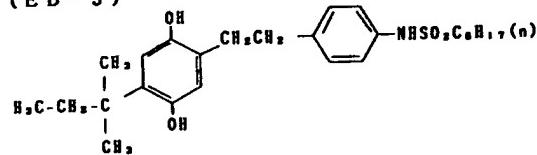
(ED-3)



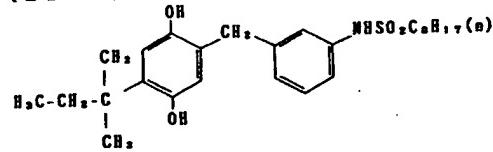
(ED-4)



(ED-5)



(ED-6)



本発明で用いるETA前駆体とは、感光材料の使用前の保存中においては、現像作用を有しないが、適当な試活剤（例えば塩基、求核剤等）或いは加熱等の作用により初めてETAを放出するとの出来る化合物である。

特に本発明で使用するETA前駆体は、ETAの反応性官能基がブロッキング基でブロックされているために、現像前にはETAとしての機能を有しないが、アルカリ条件下もしくは加熱されることによりブロッキング基が開裂するためにETAとして機能することが出来る。

本発明で使用するETA前駆体としては、たとえば1-フェニル-3-ピラゾリジノンの2及び3-アシル誘導体、2-アミノアルキル又はヒドロキシアルキル誘導体、ハイドロキノン、カチコール等の金属塩（鉛、カドミウム、カルシウム、バリウム等）、ハイドロキノンのハロゲン化アシリル誘導体、ハイドロキノンのオキサジン及びビスオキサジン誘導体、ラクトン型ETA前駆体、4級アンモニウム基を有するハイドロキノン前駆体、

シクロヘキキス-2-エン-1,4-ジオン型化合物の他、電子移動反応によりETAを放出する化合物、分子内求核置換反応によりETAを放出する化合物、フタリド基でブロックされたETA前駆体、インドメチル基でブロックされたETA前駆体等を挙げることが出来る。

本発明に用いられるETA前駆体は公知の化合物であり、例えば米国特許第767,704号、同第3,241,967号、同第3,246,988号、同第3,295,978号、同第3,462,266号、同第3,586,506号、同第3,615,439号、同第3,650,749号、同第4,209,580号、同第4,330,617号、同第4,310,612号、英国特許第1,023,701号、同第1,231,830号、同第1,258,924号、同第1,346,920号、特開昭57-40245号、同58-1139号、同58-1140号、同59-178458号、同59-182449号、同59-182450号等に記載の現像液プレカ

ーサーを用いることができる。

特に特開昭59-178458号、同59-182449号、同59-182450号等に記載の1-フェニル-3-ピラゾリジノン類の前駆体が好ましい。

ETAとETA前駆体を併用することもできる。本発明において電子供与体とETAの組合せは、好ましくは熱現像カラー感光材料中に内蔵せしめられる。電子供与体、ETAまたはそれらの前駆体はそれぞれ2種以上組合せて用いることができ、感光材料中の乳剤層（青感層、緑感層、赤感層、赤外感層、紫外感層等）各々に添加することも、一部の乳剤層にのみ添加することも、又、乳剤層接層（ハレーション防止層、下塗層、中間層、保護層等）に添加することも、更にはすべての層に添加することもできる。電子供与体とETAは同一層に添加することも別層に添加することもできる。また、これらの還元剤は色素供与性物質と同一層に添加することも、別の層に添加することもできるが、耐候性の電子供与体は色素供与性物質

と同一層に存在するのが好ましい。ETAは受像材料（色素固定層）に内蔵することもできるし、熱現像時、微量の水を存在させる場合には、この水に溶解させてもよい。電子供与体、ETAまたはそれらの前駆体の好ましい使用量は色素供与性物質1モルに対し、総量で0.01~50モル、好ましくは0.1~5モル、ハロゲン化銀1モルに対し、総量で0.001~5モル、好ましくは0.01~1.5モルである。

また、ETAは還元剤全体の60モル%以下、好ましくは40モル%以下である。ETAを水に溶解させて供給する場合のETAの濃度は10<sup>-4</sup>モル/2~1モル/lが好ましい。

本発明の還元性物質、色素供与性物質、電子供与体、電子伝達剤またはそれらの前駆体およびその他の疎水性添加剤を親水性コロイド層に導入するには、高沸点有機溶媒例えばフタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等）、リン酸エステル（ジフェニルfosfate、トリフェニルfosfate、トリ

シクロヘキシリルfosfate、トリクレジルfosfate、ジオクチルブチルfosfate）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチルラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブトキシエチルサクシネット、ジオクチルアゼレート）、トリメシン酸エステル類（例えばトリメシン酸トリブチル）特願昭61-231500号記載のカルボン酸類、特開昭59-83154号、同59-178451号、同59-178452号、同59-178453号、同59-178454号、同59-178455号、同59-178457号に記載の化合物等を用いて米国特許2,322,027号に記載の方法を用いたり、又は沸点約30℃~160℃の有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、シクロヘキサン

等に溶解した後、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とを混合して用いてもよい。さらに分散後、必要に応じて限外通過等により低沸点有機溶媒を除去して用いることもできる。高沸点有機溶媒の量は用いられる色素供与性物質1gに対して10g以下、好ましくは5g以下である。又、耐拡散性の還元剤1gに対して5g以下、好ましくは2g以下である。更にバインダー1gに対して高沸点有機溶媒1g以下、好ましくは0.5g以下、さらに好ましくは0.3g以下が適当である。又特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。その他の乳剤中に直接分散するか、あるいは、水又はアルコール類に溶解した後にゼラチン中若しくは乳剤中に分散することもできる。

水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子にして分散含有させることができる。（例えば特開昭59-174830号、同53-102733号、特願昭62

## -106882号等に記載の方法）

疎水性物質を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば特開昭59-157636号の第(37)~(38)頁に界面活性剤として挙げたものを使うことができる。

本発明の熱現像感光材料は、基本的には支持体上に感光性ハロゲン化銀、バインダー、電子供与体、電子伝達剤、被還元性色素供与性化合物を有するものであり、さらに必要に応じて有機金属塩酸化剤などを含有させることができる。これらの成分は同一の層に添加することが多いが、反応可能な状態であれば別層に分割して添加することもできる。例えば着色している色素供与性化合物はハロゲン化銀乳剤の下層に存在させると密度の低下を防げる。還元剤は熱現像感光材料に内蔵するのが好ましいが、例えば後述する色素固定材料から擴散させるなどの方法で、外部から供給するよ

うにしてもよい。

イエロー、マゼンタ、シアンの3原色を用いて

色度図内の広範囲の色を得るために、少なくとも3層のそれぞれ異なるスペクトル領域に感光性を持つハロゲン化銀乳剤層を組み合わせて用いる。例えば青感層、緑感層、赤感層の3層の組み合わせ、緑感層、赤感層、赤外感光層の組み合わせなどがある。各感光層は通常型のカラー感光材料で知られている種々の配列順序を探ることができる。また、これらの各感光層は必要に応じて2層以上に分割してもよい。

熱現像感光材料には、保護層、下塗り層、中間層、黄色フィルター層、アンチハレーション層、バック層などの種々の補助層を設けることができる。

本発明に使用し得るハロゲン化銀は、塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀のいずれでもよい。

本発明で使用するハロゲン化銀乳剤は、表面潜像型乳剤である。表面潜像型乳剤とは潜像が主として粒子表面に形成される乳剤であり、ネガ型乳剤とも呼ばれる。表面潜像型乳剤の定義は特公昭

58-9410号公報に記載されている。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、粒子内部と粒子表層が異なる相を持ったいわゆるコアシェル乳剤であってもよい。ハロゲン化銀乳剤は単分散でも多分散でもよく、単分散乳剤を混合して用いてもよい。粒子サイズは0.1~2μ、特に0.2~1.5μが好ましい。ハロゲン化銀粒子の晶癖は立方体、8面体、14面体、高アスペクト比の平板状その他のいずれでもよい。

具体的には、米国特許第4,500,626号第50欄、同第4,628,021号、リサーチ・ディスクロージャー誌（以下RDと略記する）17029（1978年）、特開昭62-253159号等に記載されているハロゲン化銀乳剤のいずれもが使用できる。

ハロゲン化銀乳剤は未後熟のまま使用してもよいが通常は化学増感して使用する。通常型感光材料用乳剤で公知の硫黄増感法、還元増感法、貴金属増感法などを単独または組合せて用いることができる。これらの化学増感を含窒素複素環化合物

物の存在下で行うこともできる（特開昭62-253159号）。

本発明において使用される感光性ハロゲン化銀の塗設量は、銀換算1mgないし10g/m<sup>2</sup>の範囲である。

本発明においては、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。このような有機金属塩の中、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。

上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4,500,626号第52~53欄等に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪酸その他の化合物がある。また特開昭60-113235号記載のフェニルプロピオール酸銀などのアルキニル基を有するカルボン酸の銀塩や、特開昭61-249044号記載のアセチレン銀も有用である。有機銀塩は2種以上を併用してもよい。

以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり、0.01ないし10モル、好ましくは0.

0.1ないし1モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は銀換算で50mgないし10g/m<sup>2</sup>が適当である。

本発明においては種々のカブリ防止剤または写真安定剤を使用することができる。その例としては、RD17643（1978年）24~25頁に記載のアズール類やアザインデン類、特開昭59-168442号記載の窒素を含むカルボン酸類およびリン酸類、あるいは特開昭59-111636号記載のメルカブト化合物およびその金属塩、特開昭62-87957に記載されているアセチレン化合物類などが用いられる。

本発明に用いられるハロゲン化銀は、メチン色素類その他によって分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が含まれる。

具体的には、米国特許第4,617,257号、

特開昭59-180550号、同60-1403  
35号、RD17029(1978年)12~1  
3頁等に記載の増感色素が挙げられる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、強色増感を示す化合物を乳剤中に含んでもよい(例えば米国特許第3, 615, 641号、特願昭61-226294号等に記載のもの)。

これらの増感色素を乳剤中に添加する時期は化学熟成時もしくはその前後でもよいし、米国特許第4, 183, 756号、同4, 225, 666号に従ってハロゲン化銀粒子の核形成前後でもよい。添加量は一般にハロゲン化銀1モル当たり $10^{-3}$ ないし $10^{-2}$ モル程度である。

感光材料や色素固定材料の構成層のバインダー

には親水性のものが好ましく用いられる。その例としては特開昭62-253159号の(26)頁~(28)頁に記載されたものが挙げられる。具体的には、透明か半透明の親水性バインダーが好ましく、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等のタンパク質またはセルロース誘導体、デンプン、アラビアゴム、デキストラン、ブルラン等の多糖類のような天然化合物と、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体、その他の合成高分子化合物が挙げられる。また、特開昭62-245260号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COO<sub>M</sub>または-SO<sub>M</sub>(Mは水素原子またはアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマーとの共重合体(例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学(株)製のスミカゲルL-5H)も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせて用いることもできる。

微量の水を供給して熱現像を行うシステムを保

用する場合、上記の高吸水性ポリマーを用いることにより、水の吸収を迅速に行なうことが可能となる。また、高吸水性ポリマーを色素固定層やその保護層に使用すると、転写後に色素が色素固定材料から他のものに再転写するのを防止することができる。

本発明において、バインダーの塗布量は1mg当たり20g以下が好ましく、特に10g以下、更には7g以下にするのが適当である。

感光材料または色素固定材料の構成層(バック層を含む)には、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のヒビ割れ防止、圧力増減感防止等の膜物性改良の目的で種々のポリマーラテックスを含有させることができる。具体的には、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号等に記載のポリマーラテッククスのいずれでも使用できる。特に、ガラス転移点の低い(40℃以下)ポリマーラテックスを媒染層に用いると媒染層のヒビ割れを防止することができ、またガラス転移点が高いポリマーラテック

クスをバック層に用いるとカール防止効果が得られる。

本発明においては感光材料に現像の活性化と同時に西像の安定化を図る化合物を用いることができる。好ましく用いられる具体的な化合物について米国特許第4, 500, 626号の第51~52欄に記載されている。

色素の拡散転写により西像を形成するシステムにおいては感光材料と共に色素固定材料が用いられる。色素固定材料は感光材料とは別々の支持体別個上に個別に塗設される形態であっても、感光材料と同一の支持体上に塗設される形態であってもよい。感光材料と色素固定材料相互の関係、支持体との関係、白色反射層との関係は米国特許第4, 500, 626号の第57欄に記載の関係が本願にも適用できる。

本発明に好ましく用いられる色素固定材料は媒染剤とバインダーを含む層を少なくとも1層有する。媒染剤は写真分野で公知のものを用いることができ、その具体例としては米国特許第4, 50

0, 626号第58～59欄や特開昭61-88256号第(32)～(41)頁に記載の媒染剤、特開昭62-244043号、同62-244036号等に記載のものを挙げることができる。また、米国特許第4,463,079号に記載されているような色素受容性の高分子化合物を用いてよい。

色素固定材料には必要に応じて保護層、剥離層、カール防止層などの補助層を設けることができる。特に保護層を設けるのは有用である。

感光材料および色素固定材料の構成層には、可塑剤、スペリ剤、あるいは感光材料と色素固定材料の剥離性改良剤として高沸点有機溶媒を用いることができる。具体的には特開昭62-253159号の(25)頁、同62-245253号などに記載されたものがある。

更に、上記の目的のためには、各種のシリコーンオイル(ジメチルシリコーンオイルからジメチルシロキサンに各種の有機基を導入した変性シリコーンオイルまでの全てのシリコーンオイル)を使用できる。その例としては、信越シリコーン

2, 681号など)、ベンゾフェノン系化合物(特開昭46-2784号など)、その他特開昭54-48535号、同62-136641号、同61-88256号等に記載の化合物がある。また、特開昭62-260152号記載の紫外線吸収性ポリマーも有効である。

金属錯体としては、米国特許第4,241,155号、同第4,245,018号第3～36欄、同第4,254,195号第3～8欄、特開昭62-174741号、同61-88256号(27)～(29)頁、特開昭62-234103号、同62-31096号、特開昭62-230596号等に記載されている化合物がある。

有用な退色防止剤の例は特開昭62-2152272号(125)～(137)頁に記載されている。

色素固定材料に転写された色素の退色を防止するための退色防止剤は予め色素固定材料に含有させておいてもよいし、感光材料などの外部から色素固定材料に供給するようにしてもよい。

(株)発行の「変性シリコーンオイル」技術資料P6-18Bに記載の各種変性シリコーンオイル、特にカルボキシ変性シリコーン(商品名X-22-3710)などが有効である。

また特開昭62-215953号、特願昭62-23687号に記載のシリコーンオイルも有効である。

感光材料や色素固定材料には退色防止剤を用いてもよい。退色防止剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体がある。

酸化防止剤としては、例えばクロマン系化合物、クマラン系化合物、フェノール系化合物(例えばヒンダードフェノール類)、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物がある。また、特開昭61-159644号記載の化合物も有効である。

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物(米国特許第3,533,794号など)、4-チアゾリドン系化合物(米国特許第3,35

上記の酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体はこれら同士を組み合わせて使用してもよい。

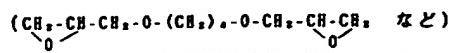
感光材料や色素固定材料には蛍光増白剤を用いてもよい。特に色素固定材料に蛍光増白剤を内蔵させるか、感光材料などの外部から供給させるのが好ましい。その例として、K.

Venkataraman 著「The Chemistry of Synthetic Dyes」第V巻第8章、特開昭61-143752号などに記載されている化合物を挙げることができる。より具体的には、スチルベン系化合物、クマリン系化合物、ビフェニル系化合物、ベンゾオキサゾリル系化合物、ナフタルイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチリル系化合物などが挙げられる。

蛍光増白剤は退色防止剤と組み合わせて用いることができる。

感光材料や色素固定材料の構成層に用いる硬膜剤としては、米国特許第4,678,739号第41欄、特開昭59-116655号、同62-245261号、同61-18942号等に記載

の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒドなど）、アジジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤



ビニルスルホン系硬膜剤（N, N'-エチレンーピス（ビニルスルホニルアセタミド）エタンなど）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素など）、あるいは高分子硬膜剤（特開昭62-234157号などに記載の化合物）が挙げられる。

感光材料や色素固定材料の構成層には、塗布助剤、耐離性改良、すべり性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は特開昭62-173463号、同62-183457号等に記載されている。

感光材料や色素固定材料の構成層には、すべり性改良、帯電防止、耐離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8~17欄、特開昭61-20944号、同6

像形成促進剤には銀塩酸化剤と還元剤との酸化還元反応の促進、色素供与性物質からの色素の生成または色素の分解あるいは拡散性色素の放出等の反応の促進および、感光材料層から色素固定層への色素の移動の促進等の機能があり、物理化学的な機能からは塩基または塩基プレカーサー、求核性化合物、高沸点有機溶媒（オイル）、熱熔剤、界面活性剤、銀または銀イオンと相互作用を持つ化合物等に分類される。ただし、これらの物質群は一般に複合機能を有しており、上記の促進効果のいくつかを合せ持つのが常である。これらの詳細については米国特許4,678,739号第38~40欄に記載されている。

塩基プレカーサーとしては、熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転位またはベックマン転位によりアミン類を放出する化合物などがある。その具体例は米国特許4,511,493号、特開昭62-65038号等に記載されている。

少量の水の存在下に熱現像と色素の転写を同時

2-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

感光材料や色素固定材料にはマット剤を用いることができる。マット剤としては二酸化ケイ素、ポリオレフィンまたはポリメタクリレートなどの特開昭61-88256号（29）頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特開昭62-110064号、同62-110065号記載の化合物がある。

その他、感光材料および色素固定材料の構成層には、熱溶剤、消泡剤、防腐防バイ剤、コロイダルシリカ等を含ませてもよい。これらの添加剤の具体例は特開昭61-88256号第（26）～（32）頁に記載されている。

本発明において感光材料及び／又は色素固定材料には画像形成促進剤を用いることができる。西

行うシステムにおいては、塩基及び／又は塩基プレカーサーは色素固定材料に含有させるのが感光材料の保存性を高める意味で好ましい。

上記の他に、欧州特許公開210,660号に記載されている難溶性金属化合物およびこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応しうる化合物（錯形成化合物という）の組合せや、特開昭61-232451号に記載されている電解により塩基を発生する化合物なども塩基プレカーサーとして使用できる。特に前者の方法は効果的である。この難溶性金属化合物と錯形成化合物は、感光材料と色素固定材料に別々に添加するのが有利である。

本発明の感光材料及び／又は色素固定材料には、現像時の処理温度および処理時間の変動に対し、常に一定の画像を得る目的で種々の現像停止剤を用いることができる。

ここでいう現像停止剤とは、適正現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して膜中の塩基濃度を下げ現像を停止する化合物または銀および

銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸アレカーサー、加熱により共存する塩基を置換反応を起す銀電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、メルカブト化合物およびその前駆体等が挙げられる。更に詳しくは特開昭62-253159号(31)～(32)頁に記載されている。

本発明の感光材料や色素固定材料の支持体としては、処理温度に耐えることのできるものが用いられる。一般的には、紙、合成高分子(フィルム)が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリカービネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類(例えばトリアセチルセルロース)またはこれらのフィルム中へ酸化チタンなどの顔料を含有させたもの、更にポリプロピレンなどから作られるフィルム法合成紙、ポリエチレン等の合成樹脂バルブと天然バロブとから作られる混抄紙、ヤンキー紙、パライタ紙、コーティッドペーパー(特にキャストコート紙)、金属、布類、ガラス

、センスディスプレイ、プラズマディスプレイなどの画像表示装置に出力し、直接または光学系を介して露光する方法などがある。

感光材料へ画像を記録する光源としては、上記のように、自然光、タンクステンランプ、発光ダイオード、レーザー光源、CRT光源などの米国特許第4,500,626号第56回記載の光源を用いることができる。

また、非線形光学材料とレーザー光等のコピーレンントな光源を組み合わせた波長変換粒子を用いて画像露光することもできる。ここで非線形光学材料とは、レーザー光のような強い光電界をあたえたときに現れる分極と電界との間の非線形性を発現可能な材料であり、ニオブ酸リチウム、リン酸二水素カリウム(KDP)、沃素酸リチウム、BaB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などに代表される無機化合物や、元素誘導体、ニトロアニリン誘導体、例えば3-メチル-4-ニトロビリジン-N-オキシド(PO-M)のようなニトロビリジン-N-オキシド誘導体、特開昭61-53462号、同62-210

類等が用いられる。

これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチレン等の合成高分子で片面または両面をラミネートされた支持体として用いることもできる。

この他に、特開昭62-253159号(29)～(31)頁に記載の支持体を用いることができる。

これらの支持体の表面に親水性バインダーとアルミナゾルや酸化スズのような半導性金属酸化物、カーボンブラックその他の帯電防止剤を塗布してもよい。

感光材料に画像を露光し記録する方法としては、例えばカメラなどを用いて風景や人物などを直接撮影する方法。プリンターや引伸機などを用いてリバーサルフィルムやネガフィルムを通して露光する方法、複写機の露光装置などを用いて、原画をスリットなどを通して走査露光する方法、画像情報を電気信号を経由して発光ダイオード、各種レーザーなどを発光させ露光する方法、画像情報をCRT、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネ

432号に記載の化合物が好ましく用いられる。波長変換粒子の形態としては、単結晶光導波路型、ファイバー型等が知られておりそのいずれもが有用である。

また、前記の画像情報は、ビデオカメラ、電子スチリルカメラ等から得られる画像信号、日本テレビジョン信号規格(NTSC)に代表されるテレビ信号、原画をスキャナーなど多数の画素に分割して得た画像信号、CG、CADで代表されるコンピューターを用いて作成された画像信号を利用できる。

感光材料及び/又は色素固定材料は、加熱現像もしくは色素の拡散転写のための加熱手段としての導電性の発熱体層を有する形態であってもよい。この場合の透明または不透明の発熱要素には、特開昭61-145544号明細書等に記載のものを利用できる。なおこれらの導電層は帯電防止層としても機能する。

熱現像工程での加熱温度は、約50℃～約25℃で現像可能であるが、特に約80℃～約180

てが有用である。色素の拡散転写工程は熱現像と同時にあってもよいし、熱現像工程終了後に行つてもよい。後者の場合、転写工程での加熱温度は、熱現像工程における温度から室温の範囲で転写可能であるが、特に50℃以上で熱現像工程における温度よりも約10℃低い温度までがより好ましい。

色素の移動は熱のみによっても生じるが、色素移動を促進するために溶媒を用いてもよい。

また、特開昭59-218443号、同61-238056号等に詳述されるように、少量の溶媒（特に水）の存在下で加熱して現像と転写を同時または連続して行う方法も有用である。この方式においては、加熱温度は50℃以上で溶媒の沸点以下が好ましい、例えば溶媒が水の場合は50℃以上100℃以下が望ましい。

現像の促進および／または拡散性色素の色素固定層への移動のために用いる溶媒の例としては、水または無機のアルカリ金属塩や有機の塩基を含む塩基性の水溶液（これらの塩基としては画像形

成促進剤の項で記載したものが用いられる）を挙げることができる。また、低沸点溶媒、または低沸点溶媒と水もしくは塩基性の水溶液との混合溶液なども使用することができる。また界面活性剤、カブリ防止剤、難溶性金属塩と錯形成化合物等を溶媒中に含まれてもよい。

これらの溶媒は、色素固定材料、感光材料またはその両者に付与する方法で用いることができる。その使用量は全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量以下（特に全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量から全塗布膜の重量を差引いた量以下）という少量でよい。

感光層または色素固定層に溶媒を付与する方法としては、例えば、特開昭61-147244号（26）頁に記載の方法がある。また、溶剤をマイクロカプセルに閉じ込めるなどの形で予め感光材料もしくは色素固定材料またはその両者に内蔵させて用いることもできる。

また色素移動を促進するために、常温では固体であり高温では溶解する親水性熱溶剤を感光材料

または色素固定材料に内蔵させる方式も採用できる。親水性熱溶剤は感光材料、色素固定材料のいずれに内蔵させてもよく、両方に内蔵させてもよい。また内蔵させる層も乳剤層、中間層、保護層、色素固定層いずれでもよいが、色素固定層および／またはその隣接層に内蔵させるのが好ましい。

親水性熱溶剤の例としては、尿素類、ビリジン類、アミド類、スルホンアミド類、イミド類、アルニール類、オキシム類その他の複素環類がある。

また、色素移動を促進するために、高沸点有機溶剤を感光材料及び／又は色素固定材料に含有させておいてもよい。

現像および／または転写工程における加熱方法としては、加熱されたブロックやプレートに接触させたり、熱板、ホットプレッサー、熱ローラー、ハロゲンランプヒーター、赤外および遠赤外ランプヒーターなどに接触させたり、高温の雰囲気中を通過させるなどがある。

感光材料の色素固定材料とを重ね合わせ、密着させる時の圧力条件や圧力を加える方法は特開昭